К. И. Грандберг

органическая ХИМИЯ

Допущено
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника
для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по агрономическим
специальностям

*4-е издание, переработанное
и дополненное*

Дрофа
Москва 2001

УДК 378:547
ББК 24.2я73
Г77

Рецензент:
академик *О. Н. Чупахин* (директор Института органического синтеза Уральского отделения РАН)

Грандберг И. И.

Г77 Органическая химия: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2001. — 672 с.: ил.

ISBN 5—7107—3954—5

В учебнике большое внимание уделяется общетеоретическим основам современной органической химии: строению органических соединений, механизмам реакций, современным физико-химическим и физическим методам исследования. Для книги характерны ярко выраженная биологическая направленность и высокий научный уровень.

Четвертое издание (3-е — 1987 г.) переработано и расширено. Это коснулось механизмов реакций, физико-химических методов исследования, химии гетероциклов, оптической изомерии раздела о ферментах, физиологически активных соединений. Учебник дополнен приложением «Основы принципа сохранения симметрии молекулярных орбиталей».

Для студентов вузов, обучающихся по агрономическим специальностям. Может быть использован студентами других сельскохозяйственных, а также биологических специальностей.

УДК 378:547
ББК 24.2я73

Учебное издание

Грандберг Игорь Иоганнович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Заведующая редакцией *Н. Е. Рудомазина*
Ответственный редактор *В. Н. Бораненкова*
Художественное оформление *С. И. Кравцова*
Технический редактор *В. Ф. Козлова*
Компьютерная верстка *О. И. Колотова*
Корректор *Н. С. Соболева*

Изд. лиц. № 061622 от 07.10.97.

Подписано к печати 26.07.01. Формат 60x90$^1/_{16}$. Бумага типографская. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 42,0. Тираж 10 000 экз. Заказ № 4110131.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

Отпечатано с готовых диапозитивов на ФГУИПП «Нижполиграф». 603006, Нижний Новгород, ул. Варварская, 32.

По вопросам приобретения продукции издательства «Дрофа» обращаться по адресу: 127018, Москва, Сущевский вал, 49.
Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (095) 795-05-52.
Торговый дом «Школьник». 109172, Москва, ул. Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А. Тел.: (095) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.

ISBN 5—7107—3954—5

© ООО «Дрофа», 2001

Предисловие

Несмотря на серьезные экологические проблемы, химизация сельского хозяйства страны, во всяком случае в ближайшее десятилетие, будет предусматривать широкое использование удобрений, пестицидов, химических кормовых добавок, консервантов кормов, полимеров и другой химической продукции, обеспечивая за счет этого общий рост сельскохозяйственного производства, улучшение качества и сохранности сельскохозяйственной продукции. Развитие этих отраслей потребует высокого уровня подготовки новых кадров, особенно по фундаментальным дисциплинам.

Общий объем курса органической химии для биологических специальностей обычно невелик и колеблется от 90 до 160 ч, из которых менее половины приходится на лекции. В связи с необходимостью акцентировать внимание студентов на специальных разделах (белки, липиды, сахара и т. д.) обычно не остается времени на достаточное освоение основных теоретических положений органической химии, особенно электронных представлений. В то же время даже отличное знание специальных разделов оставляет будущего специалиста практически безоружным, ибо только понимание механизма реакций может привести к успешному их использованию в различных областях биологии. Это тем более важно, что биология постепенно предстает перед нами как точная наука, хотя и занимающая в ряду точных наук — математики, физики, химии — пока еще далеко не первое место.

Весьма вероятно, что математизация науки вообще и биологии в частности приведет к тому, что в скором будущем любой специалист-биолог должен будет уметь легко оперировать довольно сложными физико-химическими и математическими интерпретациями основных процессов органической химии. Изучение современных теоретических положений органической химии, безусловно, должно способствовать этому.

Следует отметить также, что бурное развитие органической химии в последние годы привело к колоссальному увеличению

общего объема знаний. Если мы хотим успеть изложить основы современной органической химии за 40—50 лекционных часов, необходимо пожертвовать значительной частью классической органической химии, в настоящее время несколько устаревшей и не слишком необходимой биологу. Кроме того, углубленное изучение теоретических основ органической химии способствует развитию абстрактного логического мышления.

К сожалению, тенденция к сокращению курсов фундаментальных дисциплин (в том числе и органической химии) в вузах, где они не являются профилирующими, продолжает устойчиво сохраняться. Число часов, отводимых на курсы органической химии, становится меньше, чем необходимо для того, чтобы сохранялись внутренняя логика и межфункциональные связи предмета, и вместо цельного курса органической химии студентам предлагаются лишь отдельные ее главы, которые можно усваивать в основном только методом запоминания.

Данный учебник является одной из немногих попыток сохранить органическую химию как целостную дисциплину для вузов биологического профиля с малым объемом курса.

Построение учебника не совсем обычно. Главы 1—3 содержат основы теории, которые в общем виде абсолютно необходимы для усвоения последующих разделов курса, посвященных конкретному материалу. Конечно, они не могут быть усвоены сразу, до знакомства с различными классами органических веществ, и поэтому к ним следует постоянно и все более углубленно возвращаться по мере усвоения курса. Следует отметить также, что программа по органической химии средней школы содержит достаточное количество конкретного материала для понимания основных положений глав 1—3.

Довольно велика по объему глава 3, посвященная физико-химическим методам исследования. Это обусловлено тем, что современные теоретические и аналитические проблемы органической химии решаются главным образом именно этими методами и знание их основ сегодня необходимо. Применение физико-химических методов исследования к вопросам идентификации различных классов соединений разбирается дополнительно в соответствующих главах.

Оптическая изомерия рассматривается в главе 20, за исключением оптической изомерии сахаров. Такой подход к одному из наиболее трудно усваиваемых разделов оправдал себя при преподавании органической химии в МСХА им. К. А. Тимирязева.

Схематично и упрощенно изложены разделы «Терпены и стероиды» (гл. 11), а также «Алкалоиды и антибиотики» (гл. 24). По существу, дается лишь понятие об этих классах веществ, хотя они играют весьма важную роль в химии природных соединений. Это обусловлено тем, что химия даже простейших представителей этих классов соединений настолько сложна, что, с нашей точки зрения, невозможно рассмотреть многочисленные и сложные процессы, связанные с их синтезом и реакционной способностью в небольших по объему общих курсах органической химии.

В основе систематики материала лежит функция.

В связи с ограниченным объемом учебника подклассы ароматических соединений не выделены в самостоятельные главы и их представители рассматриваются в соответствующих разделах. Например, ароматические кислоты рассматриваются в главе, посвященной карбоновым кислотам.

Наиболее важные для биологических специальностей разделы (липиды, сахара, аминокислоты, белки и т. д.) изложены весьма подробно.

В предлагаемом издании приведено приложение «Основы принципа сохранения симметрии молекулярных орбиталей». Автор не тешит себя надеждой, что студенты нехимических вузов будут осваивать это приложение; однако темпы развития органической химии так велики, что даже самые новые учебники сильно отстают от современного уровня дисциплины. И целью этого приложения является желание дать студенту представление о сегодняшнем уровне развития органики. Безусловно, полезно будет оно и большинству преподавателей, ибо уровень подачи материала в монографиях слишком высок (в силу своей специфичности).

Во многие разделы внесены поправки и изменения, исправлены неточности и ошибки. Приведены новые примеры практического применения конкретных соединений. Основной материал предназначен для специальностей с объемом курса 80—110 ч, дополнительный материал, обязательный для специальностей с объемом курса 110—160 ч, набран петитом.

Автор приносит глубокую благодарность всем высказавшим свои замечания по предыдущим изданиям учебника и особенно Н. Л. Нам, принимавшей непосредственное участие в подготовке к изданию настоящей книги.

И. И. Грандберг

Введение

1. Предмет органической химии

Органическая химия изучает соединения углерода, называемые *органическими веществами*. В связи с этим органическую химию называют также *химией соединений углерода*.

Органическая химия может быть определена также как химия углеводородов и их производных. Хотя такое определение более четко отражает содержание предмета органической химии, однако и оно не дает возможности провести резкую границу между органическими и неорганическими веществами.

Неудачи многочисленных попыток найти эту границу привели многих химиков к мысли, что хотя неорганические и органические соединения следует рассматривать как строго самостоятельные группы, различие между ними довольно трудно определить. Эти неудачи объясняются стремлением дать формально-логическое определение органической химии, отыскать резкую грань между ней и неорганической химией. Такая задача ошибочна в самой ее постановке и принципиально неразрешима. Так как в природе все явления взаимосвязаны, то естественно, что грубое отсечение одной отрасли науки от другой невозможно. Между смежными науками существуют естественные диалектические переходы. В частности, на границе между органическими и неорганическими соединениями находятся такие вещества, как сода, сероуглерод, мочевина, оксид углерода (IV) и т. д., которые можно с равным правом рассматривать в качестве как органических, так и неорганических соединений.

Место органической химии в ряду других наук определяется не только ее соседством с неорганической химией. Изучая сложнейшие органические вещества, играющие важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов, органическая химия тесно соприкасается и с биологией. В пограничной между этими двумя науками области возникла и успешно развивается новая молодая наука — биологическая химия. Наконец, вследствие все расширяющегося в настоящее время применения физических методов исследования органических веществ теснее становится связь органической химии с физикой.

Важнейшие причины выделения органической химии в отдельную науку заключаются в следующем.

1. Число известных органических соединений (около 6 млн) значительно превышает число соединений всех остальных элементов периодической системы Менделеева. В настоящее время известно около 700 тыс. неорганических соединений, примерно 150 тыс. новых органических соединений получают сейчас в один год. Это объясняется не только тем, что химики особенно интенсивно занимаются синтезом и исследованием органических соединений, но и особой способностью элемента углерода давать соединения, содержащие практически неограниченное число атомов углерода, связанных в цепи и циклы.

2. Органические вещества имеют исключительное значение вследствие их крайне многообразного практического применения, а особенно потому, что они играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.

3. Имеются существенные отличия в свойствах и реакционной способности органических соединений от неорганических, вследствие чего возникла необходимость в развитии многих специфических методов исследования органических соединений.

2. Краткий исторический обзор развития органической химии

Органическая химия как наука оформилась в начале XIX в., однако знакомство человека с органическими веществами и применение их для практических целей началось еще в глубокой древности. Первой известной кислотой был уксус, или водный раствор уксусной кислоты. Древним народам было известно брожение виноградного сока, они знали примитивный способ перегонки и применяли его для получения скипидара; галлы и германцы знали способы варки мыла; в Египте, Галлии и Германии умели варить пиво.

В Индии, Финикии и Египте было весьма развито искусство крашения при помощи органических веществ. Кроме того, древние народы пользовались такими органическими веществами, как масла, жиры, сахар, крахмал, камедь, смолы, индиго и т. д.

Период развития химических знаний в средние века (приблизительно до XVI в.) получил название периода алхимии. Однако изучение неорганических веществ было значительно

более успешным, чем изучение веществ органических. Сведения о последних остались почти столь же ограниченными, как и в более древние века. Некоторый шаг вперед был сделан благодаря совершенствованию методов перегонки. Таким путем, в частности, было выделено несколько эфирных масел и получен крепкий винный спирт, считавшийся одним из веществ, с помощью которых можно приготовить философский камень.

Конец XVIII в. ознаменовался заметными успехами в изучении органических веществ, причем органические вещества начали исследовать с чисто научной точки зрения. В этот период был выделен из растений и описан ряд важнейших органических кислот (щавелевая, лимонная, яблочная, галловая) и установлено, что масла и жиры содержат в качестве общей составной части «сладкое начало масел» (глицерин) и т. д.

Постепенно начали развиваться исследования органических веществ — продуктов жизнедеятельности животных организмов. Так, например, из мочи человека были выделены мочевина и мочевая кислота, а из мочи коровы и лошади — гиппуровая кислота.

Накопление значительного фактического материала явилось сильным толчком к более глубокому изучению органического вещества.

Впервые понятия об органических веществах и об органической химии ввел шведский ученый Берцелиус (1827). В учебнике химии, выдержавшем много изданий, Берцелиус высказывает убеждение, что «в живой природе элементы повинуются иным законам, чем в безжизненной» и что органические вещества не могут образовываться под влиянием обычных физических и химических сил, но требуют для своего образования особой «жизненной силы». Органическую химию он и определял как «химию растительных и животных веществ, или веществ, образующихся под влиянием жизненной силы». Последующее развитие органической химии доказало ошибочность этих взглядов.

В 1828 г. Вёлер показал, что неорганическое вещество — циановокислый аммоний — при нагревании превращается в продукт жизнедеятельности животного организма — мочевину.

В 1845 г. Кольбе синтезировал типичное органическое вещество — уксусную кислоту, использовав в качестве исходных веществ древесный уголь, серу, хлор и воду. За сравнительно короткий период был синтезирован ряд других органических кислот, которые до этого выделялись только из растений.

В 1854 г. Бертло удалось синтезировать вещества, относящиеся к классу жиров.

В 1861 г. А. М. Бутлеров действием известковой воды на параформальдегид впервые осуществил синтез метиленитана — вещества, относящегося к классу сахаров, которые, как известно, играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.

Все эти научные открытия привели к краху витализма — идеалистического учения о «жизненной силе».

3. Первые теоретические воззрения

Теория радикалов. Первая теория в органической химии — теория радикалов — была тесно связана с электрохимической теорией Берцелиуса. Основываясь главным образом на факте электролиза неорганических соединений, Берцелиус считал, что все химические вещества состоят из электроотрицательных и электроположительных атомов или групп атомов, удерживаемых в молекуле силами электростатического притяжения. Теория радикалов представляла собой фактически модификацию электрохимической теории Берцелиуса применительно к органической химии.

Фактическим основанием для создания теории радикалов послужили исследования соединений циана (Гей-Люссак, 1815). Этими исследованиями было впервые установлено, что при целом ряде химических превращений группа из нескольких атомов в неизменном виде переходит из молекулы одного вещества в молекулу другого, подобно тому как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов. Такие «неизменяемые» группы атомов получили название *радикалов*.

Сильное влияние на признание теории радикалов оказали осуществленные позднее (1832) Либихом и Вёлером исследования «горько-миндального масла» — вещества, которое теперь называется бензойным альдегидом C_7H_6O. При изучении реакций этого вещества был получен ряд соединений, неизменно содержащих в своей молекуле группу атомов C_7H_5O, названную ими радикалом «бензоилом»:

C_7H_5O—H — водородистый бензоил (бензойный альдегид);
C_7H_5O—Cl — хлористый бензоил;
C_7H_5O—OH — гидрат окиси бензоила (бензойная кислота);
C_7H_5O—ONa — бензойнонатриевая соль и т. д.

Результаты исследований были восприняты как доказательство того, что органические вещества состоят из радикалов, точно так же, как неорганические вещества — из атомов.

На определенном этапе развития органической химии теория радикалов сыграла значительную роль, впервые дав химикам руководящую нить в исследовании органического вещества. Это оказалось возможным потому, что в основе теории радикалов лежало очень важное обобщение: при химических реакциях группы атомов (т. е. радикалы) в неизменном виде входят в образующиеся при этих реакциях молекулы.

Однако вместе с тем теория радикалов имела и ряд принципиальных недостатков. Решающим ударом по теории радикалов явилось открытие французским химиком Дюма химических реакций, при которых легко изменялись некоторые из наиболее обычных радикалов.

Исследуя действие хлора на органические вещества, Дюма открыл, что атомы хлора могут замещать в молекулах органического вещества атомы водорода — *реакция металепсии*. Особенно поразительными оказались реакции замещения водорода на хлор в молекуле уксусной кислоты, формулу которой, по Берцелиусу, следовало изображать таким образом: $C_2H_3O—OH$.

При действии хлора на уксусную кислоту атом водорода в радикале ацетиле легко замещался на атом хлора, причем получающееся вещество по химическим свойствам мало отличалось от уксусной кислоты:

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{C_2H_3O—OH} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлоруксусная кислота}}{C_2H_2ClO—OH} + HCl$$

При действии хлора на полученное вещество легко происходило дальнейшее замещение сначала второго, а затем и третьего атома водорода на атом хлора. Соединения, получившиеся в результате этих реакций, по химическим свойствам также мало отличались как от хлоруксусной, так и от уксусной кислоты.

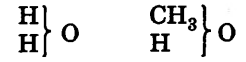
Таким образом, при подобных реакциях не только изменялся сам радикал, но, кроме того, замена электроположительного водорода на электроотрицательный хлор мало влияла на химические свойства соединения.

Теория типов. Как мы видели выше, теория радикалов обращала внимание на ту часть молекулы органических ве-

ществ, которая при обычных химических превращениях оставалась неизменной. Меньше внимания уделялось легко изменяющейся части молекулы и причинам ее изменений. Сменившая теорию радикалов теория типов, наоборот, обратила внимание именно на наиболее изменчивые части молекулы и причины этой изменчивости. Теория типов подчеркивала, что в реакциях органических веществ обнаруживается сходство с реакциями простейших неорганических соединений. Органические вещества предлагалось рассматривать образовавшимися из простейших неорганических веществ замещением в последних одного или нескольких атомов на разные органические группы, названные «остатками» (чтобы не употреблять отвергнутого слова «радикал»). При этом простейшие неорганические вещества являлись для образовавшихся из них органических веществ типами в том смысле, что молекулы этих органических веществ обладали характерными, «типичными», реакциями исходных неорганических молекул.

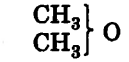
Основоположник теории типов Жерар предложил разделить органические вещества на группы, близкие по своему типу к воде, хлороводороду, аммиаку. Несколько позднее Кекуле ввел и тип метана:

Тип воды



вода

метиловый спирт



диметиловый эфир

Тип хлороводорода

хлороводород

хлористый метил

Тип аммиака

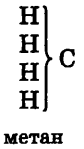
аммиак

метиламин

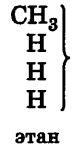
диметиламин

триметиламин

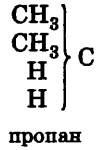
Тип метана



метан



этан



пропан

Приведенные типические формулы показывают, например, что, заменяя в молекуле воды один атом водорода на остаток CH_3, можно получить метиловый спирт, заменяя оба атома

водорода — диметиловый эфир и т. д. Аналогичные группы составляют вещества типа HCl, NH_3 и т. д.

Согласно теории типов, различные радикалы, образующие молекулу, не обладают двумя противоположными зарядами; в связи с этим система Жерара получила название «унитарной системы» в противоположность представлениям Берцелиуса, нашедшим отражение в теории радикалов.

Сходство органических соединений с неорганическими, лежащими в основе данного типа, заключается не только в составе и способах получения, но и в ряде свойств. Например, металлический натрий реагирует со спиртом так же, как с водой:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O + H$$

$$\left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}Na\\CH_3\end{matrix}\right\}O + H$$

метиловый спирт — алкоголят натрия

Сходство органических соединений с некоторыми типичными неорганическими позволило в известной степени предсказывать свойства вновь открываемых органических соединений, если удавалось отнести их к определенному типу.

По мере дальнейшего накопления экспериментального материала рамки теории типов становились тесны для развития органической химии. Сторонники теории типов, пытаясь спасти ее, начали вводить усложнения. Во многих случаях одно и то же соединение изображали десятками типических формул. По мере открытия новых свойств соединения число типических формул для него увеличивалось. Теория типов зашла в тупик; она была способна идти только за экспериментом, а в предсказательном отношении была беспомощна.

4. Теория строения А. М. Бутлерова

Насущные задачи органической химии требовали разрешения основного вопроса: являются ли молекулы беспорядочным нагромождением атомов, удерживаемых силами притяжения, или они представляют собой частицы с определенным строением, которое можно установить, исследуя свойства вещества. В органической химии к этому времени уже накопились факты и обобщения, которые могли служить основой для решения вопроса о строении молекул.

Решающую роль сыграло открытие валентности элементов. Исследуя состав металлоорганических соединений, Франкланд (1853) нашел, что каждый металл дает соединения со строго определенным числом радикалов; это число и представляет собой валентность данного металла. Так, были получены следующие соединения:

CH_3Na	$(CH_3)_2Hg$	$(CH_3)_3Al$	$(CH_3)_4Sn$
метилнатрий	диметилртуть	триметилалюминий	тетраметилолово

Стало ясно, что атомы могут соединяться в молекулы только в отношениях, определяемых валентностью атомов. В частности, было установлено, что углерод четырехвалентен (Кекуле, 1858).

Открытие валентности непосредственно подводило к мысли, что молекулы имеют определенное строение. Оставался открытым вопрос, как определять строение молекулы. Этот вопрос не мог быть решен без подлинно научной теории органической химии, которая и была создана А. М. Бутлеровым.

Основная идея теории А. М. Бутлерова сформулирована им в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества». Он писал: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу».

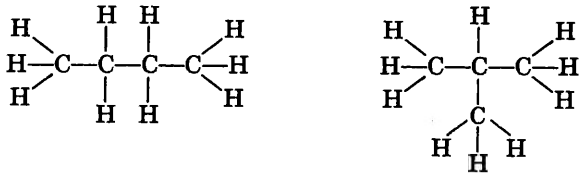
Установив понятие химического строения, Бутлеров дает новое определение природы вещества: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

Это принципиально новое, революционное для своего времени положение легло в основу всего дальнейшего развития органической химии, ибо оно означает, что строение сложного вещества может быть установлено на основании его превращений, а химические свойства его (реакционная способность) могут быть предсказаны на основании строения. Бутлеров указывал, что для определения химического строения вещества могут быть использованы все виды реакций: соединения (синтеза), разложения (анализа), двойного обмена (замещения). Бутлеров справедливо считал, что определение строения возможно

только в том случае, если строение остатков молекул, непосредственно не затрагиваемых реакцией, будет неизменно.

Из положения теории строения о зависимости химических свойств соединения от его строения вытекают взгляды А. М. Бутлерова на значение структурных формул. Он считал, что для каждого соединения возможна лишь одна структурная формула, причем в будущем, когда будет полностью выяснена зависимость свойств от строения, формула соединения должна выражать все его свойства.

Замечательным успехом теории строения явилось объяснение явления *изомерии*. Так, к цепи из трех атомов углерода четвертый углеродный атом может быть присоединен двояким образом: а) к одному из двух крайних атомов и б) к среднему атому. Следовательно, возможен не один, а два различных порядка связи атомов в молекулах общей формулы C_4H_{10}:



Таким образом, молекулярной формулой C_4H_{10} могут обладать два вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, а также одинаковую молекулярную массу, но отличающиеся расположением атомов в молекулах (строением). Такие два вещества называются изомерными веществами или, кратко, *изомерами*.

Поставленная Бутлеровым проблема взаимного влияния атомов была развита его учеником В. В. Марковниковым, который посвятил ей свою диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869).

Марковников высказал ряд положений, чрезвычайно важных для дальнейшего развития органической химии как в теоретическом, так и в практическом отношении. Таково «правило Марковникова» о порядке присоединения галогеноводородов и хлорноватистой кислоты к несимметричным алкенам, положения о большей легкости замещения атома водорода при третичном углеродном атоме по сравнению с атомами водорода у вторичного и первичного углеродных атомов и замещения атома водорода при вторичном углеродном атоме по сравнению

с водородным атомом у первичного углеродного атома. Эти закономерности были подтверждены Марковниковым экспериментальным путем.

Основные положения и следствия теории строения Бутлерова могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. В молекулах соединений существует определенный порядок связи атомов, который и носит название строения.

2. Химические свойства соединения определяются составом и строением его молекул.

3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обусловливает явление изомерии.

4. Так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекул, то, изучая продукты химических превращений соединения, можно установить его строение.

5. Химический характер (т. е. реакционная способность) атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обусловливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных друг с другом атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, обычно проявляется значительно слабее.

Утратила ли сегодня классическая теория строения свое значение? Конечно нет. Ее принципиальные основы еще долго будут сохранять свою направляющую роль в развитии новых теорий, и не потеряют силу слова Бутлерова, сказанные о предшествующих теориях: «Они все еще остаются пригодными в известном смысле и, отживая, входят в виде более или менее измененном как часть в состав новых теорий, более обширных. Те зависимости между фактами, которые были указаны прежними теориями, подтверждаются, расширяются и объясняются еще лучше новыми теориями, а те открытия, к которым старые теории привели, остаются прочными памятниками их заслуг».

5. Источники органических соединений

Важнейшим источником органических соединений является нефть. Она представляет собой смесь органических веществ, главным образом углеводородов различных классов.

Так, например, алканами наиболее богаты грозненская, дрогобычская, румынская, пенсильванская (США) нефти и некоторые виды мексиканской нефти; алициклические углеводороды в значительных количествах встречаются в бакинской, эмбинской и калифорнийской нефти. Нефть, богатая ароматическими углеводородами, встречается редко. Особенно богаты ими нефти с островов Борнео и Суматра, а в России — пермская и майкопская.

Кроме углеводородов, в нефти имеются небольшие количества соединений, содержащих кислород, серу, азот и др. Нефть некоторых месторождений содержит значительные количества сернистых веществ (башкирская и техасская нефти) или азотистых соединений (алжирская и калифорнийская нефти).

Продукты нефтепереработки все шире используются для получения органических соединений. В последние десятилетия развилась новая мощная отрасль промышленности — нефтехимия.

Мировые запасы нефти оцениваются сегодня величиной порядка $5 \cdot 10^{11}$ т, а запасы другого не менее ценного источника органических соединений — природного газа — в $1{,}5 \cdot 10^{14}$ м^3. Ежегодно добывается около 1% нефти и 0,5% природного газа, однако в основном и нефть, и газ используются как топливо, а не как источники химического сырья, что крайне нерационально.

Все виды каменного угля содержат помимо углерода много сложных органических соединений, содержащих C, H, O, N и S. На коксохимических и газовых заводах при сухой перегонке каменного угля получают в настоящее время примерно в 10 раз меньше органических веществ, чем из нефти, однако бóльшая часть ароматических соединений добывается из каменноугольного дегтя.

Довольно много органических веществ содержится в торфе и в битуминозных или горючих сланцах. Огромное количество ценных органических материалов получают из основной части древесины — целлюлозы. Одни из материалов такого рода (определенные сорта бумаги, картона) получаются механической обработкой клетчатки, другие (искусственное волокно, спирт, порох, пластические массы) — с помощью ее химической переработки.

Тепловые электростанции в России вырабатывают около 70% энергии, и все они используют в качестве топлива уголь, нефть, торф, газ — ценнейшее химическое сырье.

Весьма перспективным является использование в качестве топлива водорода, имеющегося в неограниченном количестве в воде. По прогнозам ООН, в 2002 г. будет произведено 10^9 т водорода. Это позволит высвободить значительную часть нефти и газа для производства химических продуктов и заметно снизить загрязнение окружающей среды, так как водород является «чистым» топливом.

Животное сырье хотя и в меньших количествах, но все же перерабатывается на аминокислоты, глицерин, карбоновые кислоты и некоторые другие продукты.

6. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений

Выделение и очистка органических соединений. Для изучения любого органического вещества его прежде всего нужно выделить, иногда из сложной смеси, получить в чистом виде и убедиться в его чистоте.

Выделение и очистка органических соединений обычно связаны с большими трудностями. Эти трудности обусловлены тем, что свойства органических соединений крайне разнообразны и поэтому методы их выделения и очистки весьма многочисленны. Если к тому же учесть сложность и неоднозначность протекания большинства реакций в органической химии, становится понятным, что эта задача в отдельных случаях является наиболее ответственной частью химического процесса. Методы выделения, очистки, идентификации и качественного анализа органических соединений подробно изложены в практических руководствах по органической химии[1].

Поэтому мы рассмотрим лишь общие приемы, применяемые при очистке веществ в простейших случаях.

Наиболее часто приходится иметь дело с твердой или жидкой смесью веществ. При выделении из твердых смесей часто пользуются различной растворимостью веществ (*кристаллизация*). Смесь обрабатывают тем или другим растворителем, хорошо растворяющим интересующее нас вещество и по возможности мало растворяющим примеси (спиртом, эфиром,

[1] См., например: *Грандберг И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М., Дрофа, 2001.

хлороформом), обычно при нагревании. Раствор вещества отфильтровывают и после охлаждения растворителя получают твердое исследуемое вещество. Иногда вместо кристаллизации твердого вещества производят его перегонку с водяным паром или возгонку (*сублимация*).

При выделении компонентов из жидких смесей приходится иметь дело с несмешивающимися жидкостями, а также с растворами жидких и твердых веществ в жидкостях. Для разделения несмешивающихся жидкостей пользуются делительными воронками.

Часто выделяемое вещество (жидкое или твердое), растворенное в жидком веществе, например в воде, извлекают подходящим растворителем, не смешивающимся с водой (эфир, хлороформ), встряхивая их в делительной воронке (*экстрагирование*). После отстаивания разделяют слои и путем выпаривания или отгонки растворителя получают нужное вещество.

Для выделения и очистки веществ часто применяют различные виды перегонки. Для разделения смеси жидких веществ пользуются *фракционной перегонкой*, собирая фракции, перегоняющиеся в определенных границах температуры. Собранные фракции очищают повторной перегонкой до тех пор, пока не получат жидкости, кипящие в определенных узких температурных интервалах. В особых случаях получают чистые вещества, перегоняющиеся в пределах одного градуса или долей градуса («кипящие в точке»).

Если вещество летуче с водяным паром, то часто для его выделения из смесей пользуются *перегонкой с водяным паром*. С паром могут перегоняться не только жидкие, но и твердые вещества.

Для очистки легко разлагающихся веществ пользуются *перегонкой под уменьшенным давлением* (перегонка в вакууме). Как известно, при уменьшении давления температура кипения жидкостей понижается. Пользуясь этим методом, можно перегнать жидкость при значительно более низкой температуре, чем при обычном давлении, и предотвратить разложение вещества от нагревания.

Для очистки особенно легко разлагающихся веществ в настоящее время применяют перегонку в высоком вакууме.

В последние годы для разделения органических веществ все шире пользуются *хроматографическими методами*. Если через трубку, наполненную сорбентом (оксидом алюминия, мелом, порошком белой глины и т. п.), так называемую хроматографическую колонку, пропускать раствор разделяемой смеси в соответствующем растворителе (бензоле, бензине), то растворенные вещества при этом адсорбируются на сорбенте, причем прочность связывания разных адсорбируемых веществ будет различна, поэтому каждое вещество займет в колонке свою зону.

Описанный метод хроматографии основан на явлении адсорбции, и поэтому его называют *адсорбционной хроматографией*. Его применяют не только в научных лабораториях, но и на производстве. В последние годы появился ряд разновидностей хроматографического метода разделения веществ.

Определение индивидуальности органического соединения. Для установления чистоты органических веществ обычно определяют их физические константы (чаще всего температуру плавления и кипения), хроматографические характеристики и показатель преломления для жидких соединений. В настоящее время все большее применение находят для этой цели и методы инструментального физико-химического анализа, рассматриваемые в гл. 3.

Для определения *температуры плавления* небольшое количество измельченного и высушенного исследуемого вещества помещают в капилляр, запаянный с одного конца. Капилляр прикрепляют к термометру и вместе с ним помещают в специальный прибор. Медленно нагревая прибор, наблюдают за повышением температуры и состоянием вещества и отмечают температуру, при которой вещество расплавляется. В большинстве случаев чистое вещество имеет определенную температуру плавления.

Для определения *температуры кипения* можно воспользоваться установкой для перегонки.

Важными характеристиками жидкостей являются плотность и показатель преломления. *Плотность* обычно находят, взвешивая жидкость в пикнометре при 20 °С, а затем взвешивая в том же пикнометре воду. Отношение массы вещества к массе воды, отнесенной к 4 °С, и есть относительная плотность вещества, обозначаемая d_4^{20}.

Показатель преломления n_D^{20} определяют при помощи особых приборов — рефрактометров — обычно с точностью до четвертого знака после запятой. Для определения требуется всего несколько капель жидкости.

Качественный анализ органических соединений. В том случае, если есть уверенность в чистоте органического

соединения, приступают к его качественному анализу, т. е. устанавливают, какие элементы входят в его состав. В более редких случаях проводят качественный анализ смесей; при этом иногда присутствие или отсутствие того или другого элемента дает возможность сделать качественное заключение, например, есть ли в исследуемой смеси вещества, содержащие азот.

В органических веществах помимо постоянной составной части — углерода — наиболее часто содержатся водород H, кислород O, азот N, сера S и галогены — Cl, Br, I. Общий принцип открытия этих элементов в органических соединениях заключается в переводе элементов в хорошо известные неорганические вещества и в открытии последних по методам неорганической и аналитической химии.

7. Основные принципы количественного элементного анализа, определение молекулярной массы и установление молекулярных формул

Проведение качественного анализа только отвечает на вопрос: из каких атомов состоит исследуемое вещество?

Следующий этап исследования — количественный, или элементный, анализ. Цель элементного анализа — определить содержание (в %) отдельных элементов в веществе, что вместе с установлением молекулярной массы дает возможность найти молекулярную формулу (например, $C_{28}H_{24}O_4$). Определение молекулярной формулы является первым шагом к выяснению структурной формулы, т. е. порядка связей между атомами в молекуле.

Количественный анализ. Определение углерода и водорода. Основой любого количественного анализа вещества на углерод и водород является сжигание точной навески вещества (обычно 2—5 мг) в чистом кислороде. Образующиеся при этом из углерода и водорода анализируемого вещества оксид углерода(IV) CO_2 и вода количественно определяются с помощью специальной аппаратуры. В простейшем случае воду поглощают «ангидроном» — перхлоратом магния $Mg(ClO_4)_2$, а оксид углерода (IV) — раствором гидроксида калия и по увеличению массы точно находят, сколько CO_2 и H_2O образовалось из данной навески вещества.

Определение азота. Азот обычно определяют по *методу Дюма*, сжигая вещество в токе чистого CO_2 с оксидом меди (II). Весь азот вещества при этом выделяется в виде азота (N_2), объем которого измеряют.

По *методу Кьельдаля* навеску вещества окисляют кипячением с концентрированной H_2SO_4 с добавкой каталитических количеств $HgSO_4$, при этом весь азот вещества превращается в $(NH_4)_2SO_4$. После подщелачивания реакционной массы аммиак отгоняют с паром и оттитровывают.

Существуют автоматические приборы (кордеры), позволяющие за 5—8 мин провести анализ вещества на содержание C, H, N. После сжигания навески образующиеся CO_2, N и H_2O поступают в газовый хроматограф, снабженный вычислительным устройством, которое непосредственно выдает содержание C, H, N в процентах (подробнее см. гл. 3, разд. 3).

Установление простейшей формулы (брутто-формулы). Предположим, что нам известно содержание (в %) элементов в данном соединении, содержащем C, H и O. Например, C — 79,19%, H — 5,74%, O — 15,07% (содержание кислорода находят по разности: 100 − 79,19 − 5,74 = 15,07). Следовательно, в молекуле этого соединения C, H, O находятся в соотношении 79,19 : 5,74 : 15,07.

Однако следует помнить, что это соотношения масс. Чтобы найти число атомов каждого элемента в молекуле, надо содержание (в %) его разделить на соответствующую атомную массу:

$$\frac{79,19}{12,01} = 6,61; \quad \frac{15,07}{16} = 0,94; \quad \frac{5,74}{1,008} = 5,68.$$

Итак, в исследуемой молекуле на 0,94 атома O приходится 5,68 атома H и 6,61 атома C. Но так как в молекуле может содержаться только целое число атомов, нужно разделить все полученные числа на меньшее из них:

$$\frac{6,61}{0,94} = 7,03; \quad \frac{5,68}{0,94} = 6,01; \quad \frac{0,94}{0,94} = 1.$$

Отбрасывая десятые и сотые доли (объясняющиеся неточностью анализа), мы находим, что на 1 атом O в молекуле приходится 6 атомов H и 7 атомов C, т. е. атомная брутто-формула вещества C_7H_6O.

Определение молекулярной массы. Полученная обработкой данных элементного анализа формула не дает, одна-

ко, точного числа атомов в молекуле. Так, в разобранном выше случае вещества $C_{14}H_{12}O_2$, $C_{21}H_{18}O_3$ или в общем виде $(C_7H_6O)_n$ имеют один и тот же элементный состав. Поэтому для установления истинной молекулярной брутто-формулы необходимо еще знать молекулярную массу вещества, т. е. определить число n.

В настоящее время для этого редко используют методы, основанные на законе Авогадро: молекулярная масса равна удвоенной плотности пара вещества по водороду $M = 2d_H$. Чаще используют *криоскопическое определение* молекулярной массы (по понижению температуры замерзания раствора исследуемого вещества в определенном растворителе) или *эбулиоскопическое определение* (по повышению температуры кипения раствора исследуемого вещества в определенном растворителе).

Чрезвычайно удобно находить молекулярную массу масс-спектроскопически, хотя масс-спектрометр — слишком дорогой для этого прибор (см. гл. 3, разд. «Масс-спектрометрия»). В последнее время сконструированы автоматические приборы для определения молекулярной массы, основанные на законе Генри, которые фиксируют изменение давления пара растворителя при растворении в нем навески исследуемого вещества. Масс-спектрометрическим методом значение молекулярной массы определяется с точностью до 1, а в масс-спектрометрах высокого разрешения — с точностью до 0,0001. Остальные способы дают точность 5—10%.

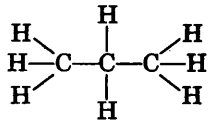
Итак, зная молекулярную массу и данные элементного анализа, можно найти молекулярную брутто-формулу вещества. Следующей и наиболее сложной задачей является установление структурной формулы. Для этой цели применяют уже методы физико-химического исследования (см. гл. 3) и изучение химических реакций вещества.

8. Способы изображения органических молекул и пространственные модели. Тетраэдрический атом углерода

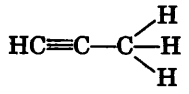
В настоящее время считается общепринятым, что одна прямая линия, соединяющая два атома, обозначает одну двухэлектронную связь (простая связь), на образование которой затрачивается по одной валентности от каждого из связанных

атомов, две линии — одну четырехэлектронную связь (двойная связь), три линии — одну шестиэлектронную связь (тройная связь).

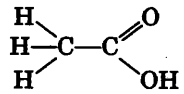
Изображение соединения с известным порядком связей между всеми атомами с помощью связей такого типа называется *структурной формулой*:



пропан

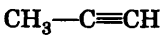


метилацетилен

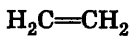


уксусная кислота

Для экономии времени и места чаще применяют сокращенные формулы, в которых часть связей подразумевается, но не пишется:



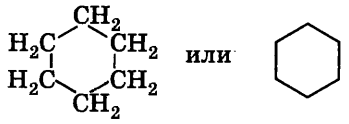
метилацетилен



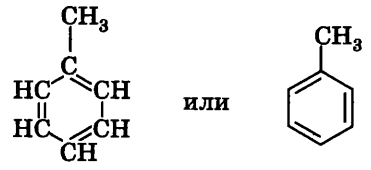
этилен

уксусная кислота

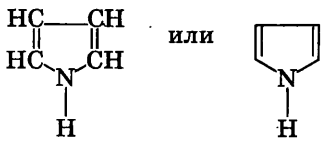
Иногда, особенно в карбоциклических и гетероциклических рядах, формулы еще больше упрощаются: не пишутся не только некоторые связи, но и часть атомов углерода и водорода не изображается, а лишь подразумевается (в местах пересечения линий); упрощенные формулы:



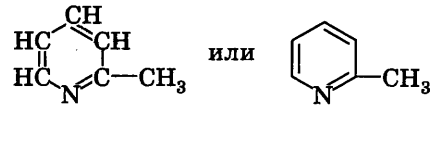
циклогексан C_6H_{12}



толуол $C_6H_5—CH_3$



пиррол C_4H_5N



α-пиколин C_6H_7N

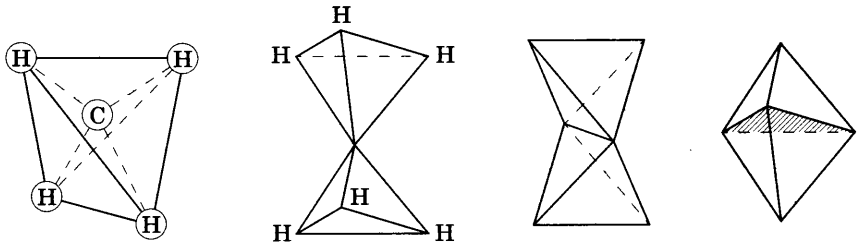


Рис. 1. Модели по Вант-Гоффу:
метана (*а*), этана (*б*), этилена (*в*) и ацетилена (*г*)

Тетраэдрическая модель атома углерода. Основные представления о химическом строении, заложенные А. М. Бутлеровым, были дополнены Вант-Гоффом и Ле-Белем (1874), которые развили идею о пространственном расположении атомов в молекуле органического вещества и поставили вопрос о *пространственной конфигурации* и *конформации молекул*. Работа Вант-Гоффа «Химия в пространстве» (1874) положила начало плодотворному направлению органической химии — *стереохимии*, т. е. учению о пространственном строении.

Вант-Гофф предложил тетраэдрическую модель атома углерода. Согласно этой теории, четыре валентности атома углерода в метане направлены к четырем углам тетраэдра, в центре которого находится углеродный атом, а в вершинах — атомы водорода (рис. 1, *а*). Этан, согласно Вант-Гоффу, можно представить себе как два тетраэдра, соединенных вершинами и свободно вращающихся около общей оси (рис. 1, *б*). Модель молекулы этилена представляет собой два тетраэдра, соединенных ребрами (рис. 1, *в*), а молекулы с тройной связью изображаются моделью, в которой тетраэдры соприкасаются плоскостями (рис. 1, *г*).

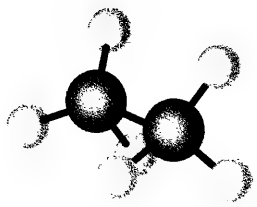


Рис. 2. Шаростержневая модель этана

Рис. 3. Шаростержневая модель ацетилена

Рис. 4. Модель этана по Стюарту — Бриглебу

Такого типа модели оказались весьма удачными и для сложных молекул. Они с успехом используются и сегодня для объяснения ряда стереохимических вопросов.

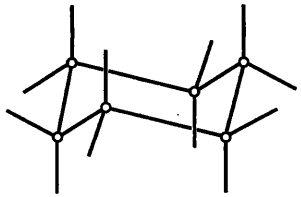


Рис. 5. Модель циклогексана (конформация кресла) по Драйдингу

Различные пространственные модели широко применяются для объяснения многих химических реакций, в которых пространственное расположение атомов играет определяющую роль. Модели строятся с учетом длин связей между атомами, которые известны, и валентных углов (т. е. углов, образованных направлениями связей между отдельными атомами). На рис. 2—5 приведены наиболее широко употребляемые типы моделей.

Теория, предложенная Вант-Гоффом, хотя и пригодная почти во всех случаях, не давала, однако, обоснованного объяснения типа и существа связывающих сил в молекулах. Это было сделано только в XX в. (см. гл. 1).

9. Основы номенклатуры в органической химии

На первых этапах развития химии вновь открытым соединениям присваивались, как правило, тривиальные названия, чаще связанные с источником получения, чем со структурой. Такие названия прочно укоренились и до сих пор являются общепринятыми: муравьиная кислота, уксусный альдегид, ацетон, хлороформ и т. д. В химии природных соединений это часто практикуется и в наши дни. Однако количество новых соединений росло очень быстро, и возникла необходимость связывать названия со строением вещества. В связи с этим появились *рациональные названия*: метилэтилкетон, диметиламин, триметилуксусная кислота, триметилкарбинол и т. п. В этих случаях, как правило, соединение рассматривают как замещенное теми или иными радикалами простейшее соединение данного ряда.

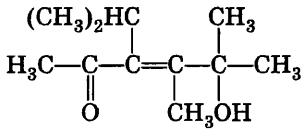
Однако для более сложных систем рациональная номенклатура была непригодна, и потребовалось создание научной номенклатуры, в которой название соединения и его структура должны были однозначно соответствовать друг другу.

Международный союз чистой и прикладной химии (International Union Pure and Applied Chemie — IUPAC) разработал и предложил (1957, 1965) в качестве официальной научной номенклатуры так называемую *номенклатуру* ИЮПАК[1].

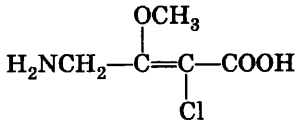
В основу названия соединения по этой номенклатуре положена углеродная цепь молекулы, содержащая максимальное число функциональных групп (гидроксил, карбоксил, аминогруппа и т. д.). Начало нумерации цепи определяет наиболее старшая функциональная группа. Порядок старшинства основных функций следующий:

$$COOH > C{\equiv}N > CHO > C{=}O > OH > NH_2 > NO_2 > Hal$$

Главная функция обозначается в названии суффиксом: гидроксильная группа *-ол*; альдегидная *-ал*; кетонная *-он* и т. д., остальные — префиксами. Например:



4,5-диметил-3-изопропил-5-оксигексен-3-он-2



4-амино-3-метокси-2-хлор-2-бутеновая кислота

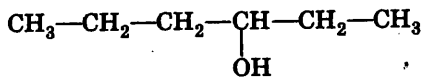
В дальнейшем при изучении различных классов соединений детально будут разбираться отдельные примеры названий по номенклатуре ИЮПАК.

10. Классификация органических соединений

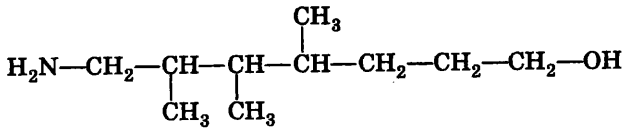
Наиболее прочной и малоизменяемой частью сложного органического вещества является его углеводородная часть и особенно углеродная цепь — *углеродный скелет*. В зависимости от структуры углеродного скелета все органические соединения классифицируются следующим образом.

[1] Упрощенное изложение номенклатуры ИЮПАК приведено в кн.: *Грандберг И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М., Дрофа, 2001.

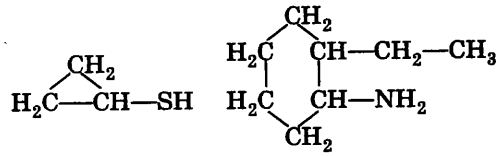
Ациклические (алифатические) соединения. Скелет составлен из непосредственно связанных атомов углерода в виде неразветвленной (нормальной)

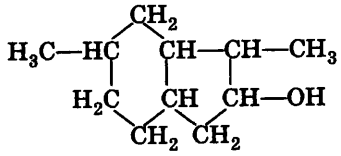


или разветвленной цепи

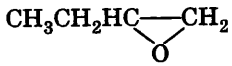


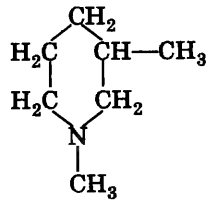
Карбоциклические соединения. В их молекулах углеродные цепи замкнуты в цикл:

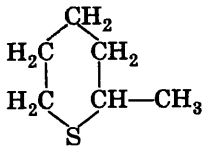


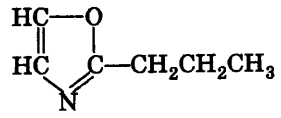


Гетероциклические соединения. В циклы молекул этих соединений кроме атомов углерода входят атомы других элементов:



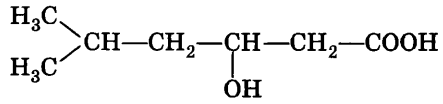




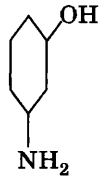


В каждом из этих рядов все соединения распределяются по классам в зависимости от входящих в их состав функциональных групп. Например, класс ациклических спиртов (группа —OH), класс ациклических аминов (группа $—NH_2$), класс кар-

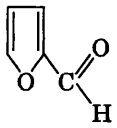
боциклических карбоновых кислот (группа —COOH), класс металлоорганических соединений и т. д.:



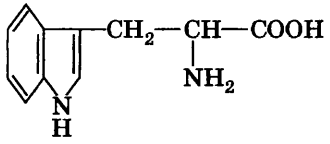
ациклическая оксикислота



карбоциклический аминоспирт



гетероциклический альдегид



гетероциклическая аминокислота

Кратную связь также можно рассматривать как функцию. Соответственно углеводороды, содержащие кратные связи, подразделяются на алкены, алкины, диены и т. д.

ГЛАВА 1

Химическая связь

В состав большинства органических соединений входит всего лишь несколько основных элементов: углерод, водород, азот, кислород, сера и значительно реже другие элементы. Таким образом, все многообразие органических соединений определяется, с одной стороны, их качественным и количественным составом, а с другой — порядком и характером связей между атомами.

Природа сил, связывающих атомы в молекулах, давно интересовала химиков и физиков. В свое время высказывалось много различных гипотез и предположений. Но лишь развитие теории строения атома позволило создать современную теорию химических связей, которая исходит из предположения, что связь между атомами осуществляется за счет того или иного взаимодействия их электронов.

Основные химические особенности атома определяются свойствами электронов и их распределением вокруг ядра: то же можно сказать и о молекуле в целом. Следовательно, теория химической связи должна быть прежде всего электронной теорией.

1. Электроотрицательность элементов

Электроотрицательность атома — это его способность притягивать электроны. В табл. 1 приведены электроотрицательности элементов (по Полингу). Значения электроотрицательности в ней не имеют значимости констант, а показывают лишь относительную способность атомов притягивать электро-

ны сильнее или слабее при образовании связи с другими атомами. Эти величины основаны на ряде свойств атома и являются некоторыми суммарными характеристиками, хотя, к сожалению, и не учитывают понятие гибридизации орбиталей (см. ниже) и дальних взаимодействий непосредственно не связанных атомов.

Таблица 1. **Электроотрицательность атомов по Полингу**

Атом	Электроотрицательность	Атом	Электроотрицательность	Атом	Электроотрицательность
K	0,8	P	2,1	Br	2,8
Na	0,9	C (sp^3)	2,5	Cl	3,0
Li	1,0	C (sp^2)	2,8	N	3,0
Mg	1,2	C (sp)	3,1	O	3,5
Si	1,8	I	2,6	F	4,0
H	2,1	S	2,6		

Атомы, расположенные в ряду электроотрицательности перед углеродом и имеющие значение электроотрицательности меньше чем 2,5, повышают электронную плотность на атоме углерода при образовании связи с ним. Наоборот, атомы, значение электроотрицательности которых превышает 2,5, понижают электронную плотность на атоме углерода при образовании связи.

2. Ионная связь

Любой атом представляет собой совокупность атомного ядра и электронов. Вся система обладает определенной энергией. Эта энергия (речь идет об энергии в химических превращениях) в основном представляет собой энергию электронов, являющуюся суммой кинетической и потенциальной энергий взаимодействия электронов между собой и с ядром. Чем ниже уровень энергии любой системы, тем большей устойчивостью обладает эта система. Обобщая, можно сказать, что причина образования устойчивой молекулы из двух атомов заключается в понижении полной энергии при сближении атомов, т. е. в основном в понижении энергии электронов.

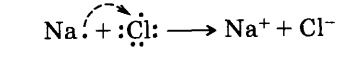
При рассмотрении химических свойств различных элементов и их соединений можно видеть, что наименее реакционно-

способными, т. е. обладающими наиболее устойчивой системой электронов, являются атомы элементов восьмой группы таблицы Менделеева — группы благородных (инертных) газов. Эти атомы имеют на внешних электронных уровнях по восемь электронов (за исключением гелия, содержащего два электрона). Атомы же элементов с иным числом электронов во внешней оболочке менее устойчивы и поэтому часто находятся в виде соединений друг с другом (H_2, N_2, O_2) или с другими атомами (HCl, CH_4). При этом электронная конфигурация этих атомов тем или иным образом меняется так, что на их внешних электронных оболочках оказывается по восемь электронов. Исключением являются водород и литий, имеющие и в этом случае во внешней оболочке по два электрона, как у ближайшего к ним благородного газа гелия. Таким образом, «электронный октет» («дублет») представляет собой для большинства элементов наиболее устойчивую электронную конфигурацию. Этот принцип заполнения электронных оболочек называется *правилом «октета»*.

Следует отметить, что правило «октета», действующее в подавляющем большинстве случаев, не должно абсолютизироваться. Так, для производных элементов V группы возможно существование электронной оболочки, содержащей децет (10) электронов — PCl_5.

Для фосфора это объясняется гибридизацией типа sp^3d, когда спаренный электрон с 3*s*-орбитали, возбуждаясь, переходит на 3*d*-орбиталь; и тогда атом, имея пять гибридизованных орбиталей, способен образовывать связи с пятью одновалентными атомами или группами. То же может происходить и у атома серы. Для элементов VI группы даже считается возможным наличие додецета (12) электронов во внешней валентной оболочке (sp^3d^2-гибридизация; см. ниже раздел «Гибридизация орбиталей»).

Электронная конфигурация благородного газа для любого атома может образовываться двумя различными способами. Один из них — перенос электронов: атомы одного элемента отдают электроны, которые переходят к атомам другого элемента. В данном случае между этими атомами образуется так называемая *ионная* (*электровалентная, гетерополярная*) *связь*:



$$Na^{\cdot} + :\ddot{Cl}: \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

Атом, отдавший электроны, превращается в положительный ион (*катион*); атом, принявший электрон, — в отрицательный ион (*анион*). В приведенном выше примере образовав-

шийся ион натрия обладает электронной конфигурацией неона, а ион хлора — конфигурацией аргона (оба иона имеют по 8 электронов на внешней оболочке).

Связь между двумя разноименными ионами осуществляется за счет электростатического взаимодействия. Так как электрическое поле как положительного, так и отрицательного ионов одинаково и симметрично во всех направлениях, то гетерополярная связь не имеет определенного направления в пространстве.

Гетерополярная связь не является истинной химической связью, так как противоположно заряженные ионы не находятся в постоянном фиксированном положении относительно друг друга. Такого типа связь существует лишь в кристаллах (что, правда, в последнее время на основании спектроскопических данных тоже подвергается сомнению). Поэтому более правильным было бы говорить «ионное взаимодействие», а не ионная связь.

Отличительными чертами ионных соединений являются мгновенность протекания реакций, диссоциация и сольватация ионов в водных растворах, высокие температуры плавления и кипения, растворимость в полярных растворителях, электрическая проводимость растворов и расплавов.

Как правило, гетерополярные связи образуют между собой элементы начала и конца периодов таблицы Менделеева. Это объясняется тем, что различные атомы в разной степени способны принимать на свои орбиты электроны. Элементы седьмой группы, имеющие на внешней орбите семь электронов, легко принимают один электрон, недостающий до полного октета. Элементы же первой группы имеют на внешней орбите всего один электрон, который они легко отдают.

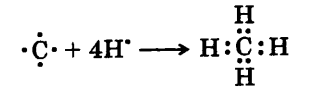
Таким образом, гетерополярная связь возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности (Na—Cl, K—OH).

3. Ковалентная связь

При взаимодействии атомов, равных (атомы одного и того же элемента) или близких по электроотрицательности, переноса электронов не происходит. Образование электронной конфигурации благородного газа для таких атомов происходит вследствие обобщения двух, четырех или шести электронов взаимодействующими атомами. Каждая из обобщенных пар электронов образует одну *ковалентную* (*гомеополярную*) *связь*:

Cl—Cl (одна общая пара) O═O (две общие пары)

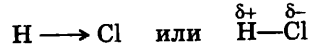
N≡N (три общие пары)



Атомы, связанные ковалентной связью, также обладают полным октетом (или, в случае водорода, дублетом) электронов, так как электронная пара ковалентной связи принадлежит в равной мере обоим связанным ею атомам.

Ковалентная связь — наиболее распространенный в органической химии тип связи. Эта связь обладает высокой прочностью.

Ковалентная связь и соответственно молекула могут быть *неполярными*, когда оба связанных атома имеют одинаковое сродство к электрону, например H : H. Такая связь обладает максимальной прочностью. Она может быть *полярной*, когда электронная пара вследствие большего сродства к электрону одного из атомов оттянута в его сторону:



При таком способе обозначения символы δ– и δ+ (частичные заряды) означают, что на атоме со значком δ– избыточная электронная плотность, а на атоме со значком δ+ она несколько понижена (см. подробнее гл. 2, разд. 3).

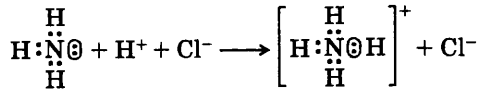
4. Донорно-акцепторная связь

Образование связи возможно не только способом, описанным выше, когда каждый из атомов участвует в образовании связи одинаковым числом электронов, но и способом, при котором атомы поставляют неодинаковое число электронов или в образовании связи участвуют электроны только одного из атомов.

Атомы азота, кислорода, галогенов и ряд других атомов имеют в своих ковалентных соединениях заполненные октеты, хотя не все окружающие их электроны внешней оболочки участвуют в образовании ковалентных связей. Эти электроны образуют так называемые *неподеленные электронные пары* (*n*-электроны):

При взаимодействии атомов, имеющих неподеленные электронные пары, с протоном или другим атомом, у которого не хватает до образования октета (дублета) двух электронов, неподеленная электронная пара становится общей и образует между этими атомами новую ковалентную связь. При этом атом, отдающий электроны, называется *донором* (он должен обладать парой неподеленных электронов), а атом, принимающий электроны, называется *акцептором*. Так, реакция аммиака или аминов с кислотой состоит, по существу, в присоединении протона, отдаваемого кислотой, к неподеленной паре электронов атома азота.

Такой тип связи, образующейся за счет неподеленной электронной пары одного атома, называется *донорно-акцепторной* или *координационной связью* (используется также термин *диполярная связь*):

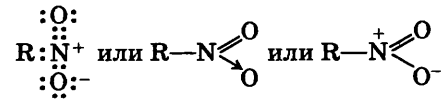


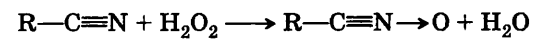
Образовавшаяся ковалентная связь отличается от имевшихся в молекуле только способом образования, по физическим и химическим свойствам они абсолютно идентичны. Так, в ионе аммония нельзя определить, какая из четырех ковалентных связей образовалась за счет неподеленной пары электронов азота.

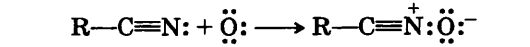
При образовании координационной связи два электрона атома-донора в равной мере принадлежат уже двум атомам, что равносильно потере этим атомом одного электрона, следовательно, атом-донор приобретает при этом положительный заряд.

Разновидностью донорно-акцепторной связи является связь азота с кислородом в нитросоединениях или N-окисях. В этом

случае азот связан с одним кислородным атомом обычной двойной ковалентной связью за счет обобщенных двух электронов азота и двух электронов кислорода, а оставшаяся неподеленная электронная пара азота образует связь со вторым атомом кислорода. При этом, очевидно, на азоте (донор) появляется положительный заряд, а на кислороде (акцептор) — отрицательный. Таким образом, связь между атомом азота и вторым атомом кислорода представляет собой сочетание ковалентной и ионной связей и носит название *семиполярной связи*; ее обозначают следующим образом:

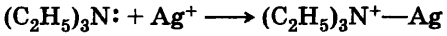


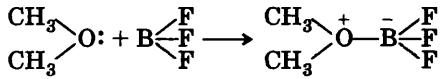




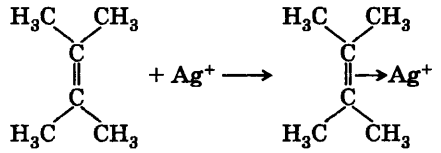
К донорно-акцепторному типу связей относятся и связи в комплексных соединениях. От описанных выше они отличаются лишь меньшей прочностью, так как передача электронов осуществляется не полностью.

В *n*-комплексах в качестве донора электронов выступает неподеленная электронная пара (*n*-электроны):

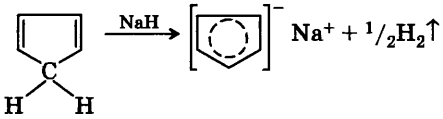




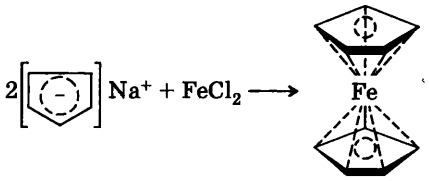
В π-комплексах донором являются подвижные электроны π-связи или системы π-связей:



Высокой устойчивостью обладают *металлоцены* — π-комплексы, образуемые ароматическим циклопентадиенил-анионом (см. с. 80)

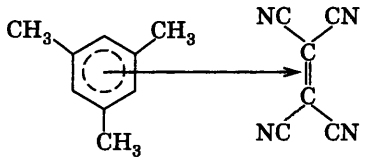


и ионами переходных металлов (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+})



Изображенный на схеме ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$ обладает ароматическими свойствами и устойчив до 400 °С.

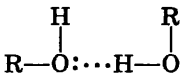
Комплексы с переносом заряда (КПЗ) характеризуются переносом электрона с молекулы донора на молекулу акцептора:



В КПЗ мезитилена и тетрацианоэтилена мезитилен выступает в качестве донора электрона, поставляемого π-электронной системой ядра, акцептором служит электронодефицитная (из-за сильного акцепторного действия четырех цианогрупп) π-связь этилена.

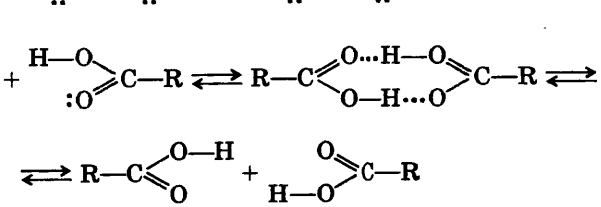
5. Водородная связь

Присутствию у ряда атомов неподеленной пары электронов обязана своим существованием и так называемая *водородная связь*. Она образуется между молекулами, содержащими электроотрицательные атомы (O, N, F, реже Cl, Br, S), которые имеют неподеленную электронную пару, и молекулами с активными атомами водорода. Активными называются атомы водорода, связанные с другим атомом сильно полярной ковалентной связью. Например, H → O—; H → S—; H → N< и т. д. Эти атомы водорода обнаруживают остаточное сродство к электрону, за счет которого они образуют дополнительную связь с атомом, содержащим неподеленную электронную пару:

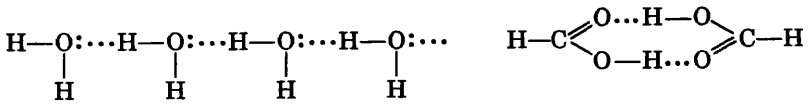


Дело в том, что атом водорода имеет гораздо меньшие размеры, чем все другие атомы. Он очень слабо экранирован и может вследствие этого подходить очень близко к неподеленным парам электронов других атомов. Энергия возникающего при

этом электростатического притяжения оказывается соизмеримой с энергией прежней связи, и поэтому энергетический барьер перехода протона от одного электроотрицательного атома к другому весьма невелик:

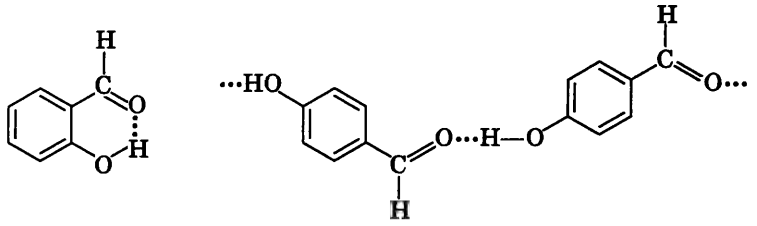


Водородная связь (обозначается тремя точками) по своему характеру в основном является электростатической. Энергия водородной связи значительно ниже энергии ковалентной связи (примерно 4—33 кДж/моль), тем не менее она в значительной мере определяет как химические, так и физические свойства соединений. Водородная связь может оказаться достаточно прочной для существования независимых частиц в растворе, например, катиона оксония (H_3O^+). Более слабые водородные связи приводят к образованию ассоциированных систем. Наличием водородных связей в таких соединениях объясняется уменьшение летучести, увеличение вязкости и изменение других физических свойств. Эти явления наблюдаются во многих чистых жидкостях, например в аммиаке, воде, фтороводороде, первичных и вторичных аминах, спиртах, фенолах, минеральных и органических кислотах. Так, температуры плавления и кипения воды и муравьиной кислоты значительно выше, чем соответствующие константы для диэтилового эфира, в то время как их молекулярная масса даже несколько ниже:



Известны примеры особо прочных внутримолекулярных водородных связей. Такого типа связи возникают, если структура самой молекулы способствует их образованию. В этом случае внутримолекулярные водородные связи подавляют возможные межмолекулярные водородные связи; это проявляется в химических свойствах веществ, изменяя обычные функциональные свойства групп, например способность водорода

к ионизации. Одним из многих известных примеров является значительно бóльшая летучесть салицилового альдегида (*о*-оксибензальдегид) по сравнению с *п*-оксибензальдегидом:



Чрезвычайно важна роль водородных связей в биохимических процессах. Благодаря водородным связям фиксируются вторичные и третичные структуры белков, образуются связи в двойных спиралях ДНК и т. д. Решающая роль водородных связей часто объясняет малые энергии, необходимые для многих биохимических превращений.

6. Энергия связей

Энергия, которую надо затратить, чтобы разорвать химическую связь между атомами, называется *энергией связи*. Эта же энергия выделяется при образовании связи между атомами. Определяют ее термохимическими или спектрохимическими методами. При больших значениях энергии связи она устойчива (C—C, C—H, H—H), при малых — неустойчива (O—O, N—N).

В табл. 2 приведены значения энергий связей (в кДж/моль). В симметричных молекулах наиболее устойчивы связи между атомами, имеющими значение электроотрицательности в пределах 2—2,5 (H—H, C—C). Если элементы имеют высокую или низкую электроотрицательность, связи непрочные (F—F, 151 кДж/моль; Na—Na, 75 кДж/моль). Если связь образована неодинаковыми атомами, то чем больше разница в электроотрицательности, тем связь прочнее (H—F, 665 кДж/моль), но при переходе от ковалентной к ионной ее прочность резко падает (H—Li, 242 кДж/моль). Энергия связи может заметно изменяться в зависимости от природы заместителей, находящихся у связанных атомов. Так, энергия связи O—O в H_2O_2 равна 205 кДж/моль, а в перекиси бензоила C_6H_5—CO—O—O— CO—C_6H_5 — 121 кДж/моль.

Таблица 2. **Энергия химических связей**

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
C—H	414	O—H	460
C—C	339	N—H	389
C=C	611	N—N	163
C≡C	833	C—Cl	326
C—O	360	C—Br	272
C=O	749	C—I	238
C—N	305	O—O	146
C=N	594	—H...O< (водородная)	~21
C≡N	887	—H...N≪ (водородная)	~8
O=O	498		

Типы разрыва связей. Как было сказано выше, любая простая (одинарная) связь образована парой электронов. При разрыве связи двухатомной молекулы может реализоваться ситуация, когда у каждого из атомов остается по одному электрону — такой разрыв связи называется *гомолитическим*. При изменении условий реакции или характера связи связь может рваться так, что оба электрона останутся у одного из атомов — это *гетеролитический* разрыв связи:

$$A{-}B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot} \quad \text{(гомолитический разрыв)}$$
$$A{-}B \rightarrow A^{-} + B^{+} \quad \text{(гетеролитический разрыв)}$$

7. Физическая природа ковалентной связи

Атомные орбитали

Сформировавшаяся к 1913 г. планетарная теория строения атома Бора уже через несколько лет оказалась неспособной объяснить некоторые спектральные данные даже для атомов, содержащих только два электрона, не говоря уже о более сложных атомах и тем более молекулах.

Усовершенствование теории стало необходимостью. Зоммерфельд вводит второе квантовое число l — азимутальное квантовое число и предполагает, что электроны могут находиться не только на круговых, но и на эллиптических орбитах. При главном квантовом числе n, введенном Бором, второе квантовое число l могло принимать значения от 0 до $n - 1$.

Каждому значению l отвечала определенная форма электронной орбиты, которая обозначалась как s (при $l = 0$), p (при $l = 1$), d (при $l = 2$) и т. д.

В 1924 г. де Бройль высказал предположение, что любую движущуюся частицу можно отождествить с волной, длина (λ) которой обратно пропорциональна импульсу частицы (p), равному mv:

$$\lambda = h/(mv).$$

Соотношение справедливо для любых частиц, но при больших m длина волны λ исчезающе мала и поддается реальному измерению лишь для очень малых частиц, по массе близких к массе электрона. В 1928 г. Томсон, изучая дифракцию электронов, экспериментально обосновал соотношение де Бройля.

В это же время Гейзенбергом был сформулирован *принцип неопределенности*, который в применении к движению электрона утверждал, что обе характеристики движения электрона в атоме (координаты в пространстве и скорость движения в какой-либо момент времени) не могут быть одновременно определены с такой точностью, как этого требовала теория Бора. Из принципа неопределенности следовало, что чем точнее определяется скорость электрона, тем большая ошибка допускается в определении его координат, и наоборот. Возникла насущная необходимость в создании более удачного метода описания движения электронов в атомах.

Волновое уравнение Шредингера. Такой метод и соответствующий математический аппарат был предложен в 1926 г. Шредингером на базе начинавшей формироваться к этому времени квантовой механики, исходными основными положениями которой были:

1) движение электронов носит волновой характер;

2) наши знания об этом движении могут иметь лишь вероятностный (статистический) характер.

Поскольку движение электрона рассматривается как волновое движение, то его описание возможно с помощью волнового уравнения. По аналогии с уравнениями, описывающими упругие механические, звуковые и световые волны, уравнение движения электрона по орбитали получило название волнового уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi,$$

где H — оператор Гамильтона; E — полная энергия системы; Ψ — волновая функция.

Что означает положение о вероятностном характере наших знаний о движении электрона? Согласно принципам квантовой механики, можно определить лишь вероятность нахождения электрона в данной области пространства, окружающего точку с координатами (x, y, z), но не его точные координаты. Обычно функция вероятности обозначается через $\rho(x, y, z)$, и тогда электрон с максимальной вероятностью будет находиться в той области пространства, где ρ максимальна.

Для любого уравнения волнового движения очень важную роль играет квадрат амплитуды волны, который, например, для уравнения колебания струны пропорционален ее энергии колебания; для энергии электромагнитного поля плотность энергии пропорциональна величине $(E^2 + H^2)$, где E — вектор электрической, а H — магнитной составляющей электромагнитного поля.

Если обозначить решение волнового уравнения Шредингера через *волновую функцию* $\Psi(x, y, z)$, то $\Psi^2(x, y, z)$ оказывается пропорциональным $\rho(x, y, z)$. Подобрав соответствующий постоянный числовой множитель, можно получить равенство

$$\Psi^2(x, y, z) = \rho(x, y, z),$$

при этом волновая функция останется решением уравнения Шредингера.

При решении уравнения Шредингера оказывается, что в некоторых областях Ψ положительна, а в некоторых отрицательна. Поскольку вероятность имеет смысл лишь в пределах положительных значений от 0 до 1, обычно пользуются величиной Ψ^2, а не просто Ψ, когда хотят связать волновую функцию с понятием плотности вероятности. В тех случаях, когда имеют дело с формами атомных или молекулярных орбиталей, которые вытекают из решения уравнения Шредингера, пользуются понятием самой волновой функции с возможными разными знаками (+ и −) ее долей (рис. 6 и 7).

При решении конкретной задачи о движении электронов в атоме необходимо:

1) по заданным условиям составить волновое уравнение;

2) решить это уравнение, т. е. найти волновую функцию $\Psi(x, y, z)$;

3) определить плотность вероятности $\rho = \Psi^2(x, y, z)$.

Плотность зарядового облака. Часто применяется несколько другая, более наглядная, хотя и менее точная интерпретация Ψ. При движении электрона вокруг ядра можно

представить себе его как бы размазанным в пространстве в виде некоторого облака, при этом плотность этого облака в каждой точке должна быть пропорциональна Ψ^2. Где $[\Psi^2]$ максимальная, там облако наиболее плотно, и в этой части пространства сосредоточен максимальный отрицательный заряд.

Принципиальное отличие этой интерпретации от приведенной выше состоит в том, что здесь речь идет о реальной электронной плотности в какой-то области пространства в отличие от ранее сформулированной задачи о вероятности обнаружить электрон в этой области.

Между обоими способами выражения существует прямая связь. Представим себе, что все же в какой-то момент времени можно точно определить положение электрона и отметить его точкой в пространстве. Если эту операцию провести достаточно большое число раз, то совокупность точек будет иметь вид облака, в котором наиболее плотными его частями будут те, где вероятность обнаружения электрона наибольшая. Следовательно, введенное понятие зарядового облака можно с успехом применять вместо понятия вероятности нахождения электрона в данной области пространства.

Интерпретация Ψ как зарядового облака оказалась очень наглядной при изображениях атомных и молекулярных орбиталей. В этих случаях для каждой Ψ существует некая граничная поверхность, внутри которой сосредоточено, например, 90% заряда. Формы этих поверхностей являются важнейшими стереохимическими факторами и определяют ход многих химических реакций.

Формы атомных орбиталей. Рассмотрим простейшую модель — атом водорода. В этом случае единственный электрон вращается вокруг ядра, находящегося в начале координат. При этом он может находиться на различных энергетических уровнях и соответственно этим уровням может существовать в нескольких энергетических состояниях, причем основное состояние отвечает минимуму энергии. Для атома водорода в основном состоянии полученные решения уравнения Шредингера (Ψ) имеют сферическую симметрию. Существует несколько способов их изображения. Мы рассмотрим наиболее наглядные.

1. Можно изобразить сечение зарядового облака, изображенного на рис. 6, *а*, плоскостью, проходящей через начало координат (рис. 6, *б*). Этот способ изображения удобен, когда необходимо составить представление о распределении заряда.

этом случае наиболее зачерненные части разреза зарядового облака соответствуют максимальной величине плотности заряда.

2. Можно изобразить сечение граничной поверхности, изображенной на рис. 6, *в*, внутри которой будет находиться основная доля (например, 90%) полного электрического заряда, плоскостью, проходящей через начало координат (рис. 6, *г*).

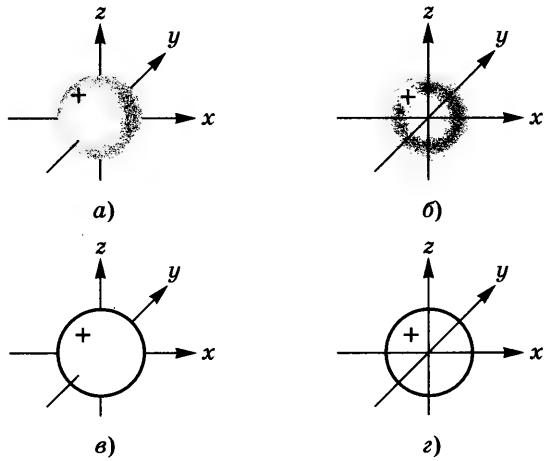


Рис. 6. Различные способы изображения *s*-орбитали

Хотя последняя схема наиболее проста, она дает весьма наглядное представление о форме волновой функции Ψ и используется наиболее широко. Не следует забывать о трехмерности движения электрона и о том, что изображение *s*-орбитали на рис. 6, *г* представляет собой лишь сечение сферы соответствующей плоскостью. Хотя, согласно принципу неопределенности, понятие «траектория электрона» не имеет явного смысла, все же вследствие того, что волновая функция Ψ прямо связана с распределением электронной плотности, можно утверждать (правда, с некоторой натяжкой), что волновая функция Ψ описывает орбиту движения электрона вокруг ядра. В теории химической связи такие волновые функции получили название *атомных орбиталей*, сокращенно АО.

Итак, графически АО можно представить как разрез граничной поверхности, соединяющей точки пространства с постоянным значением Ψ, т. е. область нахождения электрона, вне которой находится лишь небольшая доля (около 10%) полного заряда электрона. Очень важно иметь ясное представле-

ние о форме и симметрии наиболее часто встречающихся атомных орбиталей.

АО, изображенная на рис. 6, является единственной для основного состояния атома водорода. Однако существуют и другие разрешенные значения энергии и соответствующие им атомные орбитали, определяемые набором квантовых чисел (табл. 3) и далее.

Наиболее важной является классификация орбиталей по типам s, p, d и т. д. Все АО s-типа (см. рис. 6) сферически симметричны, поэтому распределение заряда зависит только от радиуса. Орбитали всех других типов не имеют сферической симметрии. Например, имеются три АО p-типа, граничные поверхности которых похожи на гантели (см. рис. 7, *а*). Эти орбитали имеют ясно выраженную направленность, поэтому они могут быть обозначены как p_x, p_y, p_z, где x, y и z соответствуют трем осям координат, относительно которых симметрична соответствующая p-орбиталь. Все три p-орбитали совершенно эквивалентны, за исключением их направления, и все они линейно независимы. Упрощенная форма их изображения приведена на рис. 7, *б*.

Существует также пять АО d-типа (см. приложение) с более сложной конфигурацией. Орбитали других типов в органических соединениях почти не встречаются.

Подразделение атомных (но не молекулярных) орбиталей на типы s, p, d и т. д. довольно четкое: не существует промежуточных гибридизованных орбиталей между s- и p-орбиталями. По этой причине целесообразно ввести обозначение типов АО с помощью *квантовых чисел*.

Благодаря квантовой механике была решена основная проблема стационарных состояний электрона в атоме водорода. Набор стационарных состояний определяется квантовыми

Таблица 3. **Связь типов атомных орбиталей с квантовыми числами**

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m	0	0	−1; 0; +1	0	−1; 0; +1	−2; −1; 0; +1; +2
Символ орбитали	$1s$ $1s$	$2s$ $2s$	$2p$ $2p_x$; $2p_y$, $2p_z$	$3s$ $3s$	$3p$ $3p_x$; $3p_y$; $3p_z$	$3d$ $3d_{xy}$; $3d_{xz}$; $3d_{yz}$; $3d_{x^2-y^2}$; $3d_{z^2}$

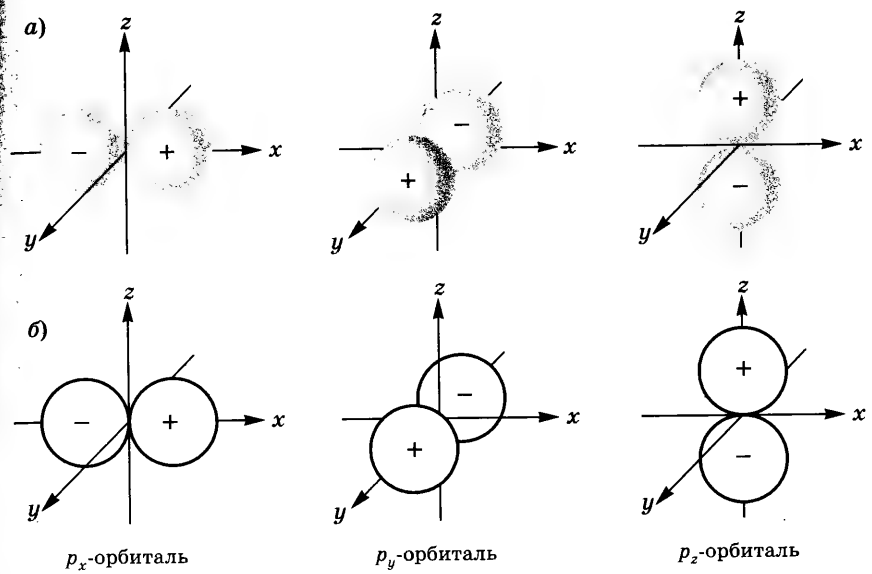


Рис. 7. Зарядовые плотности p-орбиталей и разрез их граничных поверхностей

числами: n, l, m, s. От различных значений этих чисел зависят симметрия и ориентация волновой функции Ψ и ее узловые свойства (см. приложение). Выше, в табл. 3, были приведены закономерности в значениях квантовых чисел.

Главное квантовое число n определяет общий размер зарядового облака. Это означает, что число n определяет общий уровень энергии электрона.

Квантовое число l характеризует свойства симметрии АО и связано с моментом импульса движущегося электрона. Квантовое число l может иметь значения от 0 до $(n - 1)$, т. е. $l = 0$ при $n = 1$; $l = 0, 1$ при $n = 2$; $l = 0, 1, 2$ при $n = 3$ и т. д., что соответствует типам орбиталей s, p, d и т. д. Для нас более важны геометрические характеристики орбиталей, указываемые символами s, p, d, ..., чем цифровые значения l, поэтому всегда целесообразнее пользоваться первыми.

Магнитное квантовое число m указывает на количество и направление в пространстве орбиталей данной формы. Оно имеет $2l + 1$ значений: от $-l$ до $+l$. Так, при $l = 0$, $m = 0$ возможна только одна s-орбиталь сферической симметрии. При $l = 1$ $m = -1, 0, +1$, следовательно, возможны три p-орбитали, направленные по трем осям координат (p_x, p_y, p_z) (см. рис. 7).

Спиновое квантовое число s соответствует двум возможным ориентациям магнитного момента электрона в магнитном поле: вдоль силовых линий или против. Это записывается как $-1/2$ и $+1/2$ или значками ⇵.

Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел, это значит, что одну и ту же АО могут занимать только два электрона с разными значениями *спина* (спаренные электроны с антипараллельными спинами).

В соответствии с возможными значениями квантовых чисел по мере возрастания заряда ядра электроны могут располагаться на АО со все более высокой энергией, образуя нейтральные атомы периодической системы (табл. 4). Последовательность энергий АО следующая: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d\ldots$ Три $2p$-орбитали (p_x, p_y, p_z) имеют одинаковую энергию и отличаются только направлением в пространстве, поэтому они называются *трижды вырожденными*.

Таблица 4. **Электронные конфигурации атомов элементов начала периодической системы**

n	1	2				Состояние электронов
l	0	0	1			
m	0	0	−1	0	+1	
Тип орбиталей	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
H	↑					$1s^1$
He	⇵					$1s^2$
Li	⇵	↑				$1s^22s^1$
Be	⇵	⇵				$1s^22s^2$
B	⇵	⇵	↑			$1s^22s^22p_x^1$
C	⇵	⇵	↑	↑		$1s^12s^22p_x^12p_y^1$
N	⇵	⇵	↑	↑	↑	$1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^1$
O	⇵	⇵	⇵	↑	↑	$1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$
F	⇵	⇵	⇵	⇵	↑	$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^1$
Ne	⇵	⇵	⇵	⇵	⇵	$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^2$

При заселении вырожденных орбиталей электроны сначала располагаются на них по одному, и только после этого происходит окончательное заполнение каждой из вырожденных орбиталей двумя электронами — *правило Гунда*.

Молекулярные орбитали

Точное решение волнового уравнения наталкивается на непреодолимые трудности даже при использовании компьютера; эти трудности проявляются при нахождении Ψ даже для атомов, содержащих несколько электронов. Но задача особенно усложняется в случае молекул. Так, при попытке решить волновое уравнение для этана (8 ядер и 18 электронов) мы будем иметь $26 \cdot 3 = 78$ независимых переменных. Решить дифференциальное уравнение с таким числом переменных крайне сложно, и поэтому всегда прибегают к приближенным методам решения волновых уравнений.

Наиболее распространенным и простым приближенным методом является модификация вариационного метода — метода линейных комбинаций, получившего название «метод линейных комбинаций атомных орбиталей», сокращенно ЛКАО.

Метод ЛКАО. Представим себе, что два одинаковых атома с энергией E_a находятся на расстоянии (точка R_1, рис. 8), исключающем какое-либо взаимодействие, и постепенно сближаются. Если при их сближении может образоваться устойчивая молекула (например, $H + H \rightarrow H_2$), то при достаточном сближении (точка R_2, расстояние соизмеримо с длиной связи) ядро каждого из атомов начинает притягивать электрон, принадлежащий другому атому. На кривой потенциальной энергии системы это будет характеризоваться уменьшением ее значения. При дальнейшем уменьшении R энергия будет уменьшаться до минимальной величины E_{min}, которая представляет собой энергию молекулы при $R = r$, где r — длина связи в устойчивой молекуле. При дальнейшем уменьшении R энергия начинает быстро расти вследствие сильного отталкивания ядер и возрастания кинетической энергии электронов.

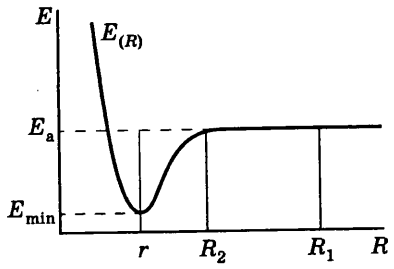


Рис. 8. Кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы

В этой физической картине важно следующее. В тот момент, когда R близко или равно r, вместо двух атомных орбиталей Ψ_A и Ψ_B (1s-орбиталей, если сближались два атома водорода) возникает общая молекулярная орбиталь (МО) Ψ, которая в отличие от АО является двухцентровой орбиталью. Это объясняется тем, что, оказавшись в пространстве между атомами, электрон атома А уже находится в поле и атома В; таким образом, он может перейти на его орбиталь, и наоборот. Наглядно образование такой МО показано на рис. 9 для атомов водорода.

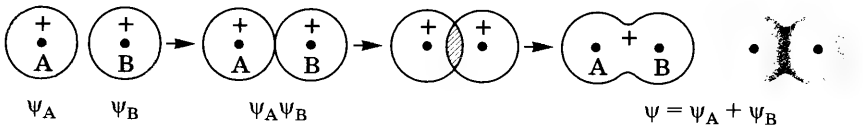


Рис. 9. Схема образования связывающей молекулярной 1s-орбитали при сближении двух атомов водорода и пространственное изображение МО в виде зарядового облака

При интерпретации такой картины весьма существенно, что, когда электрон, находящийся на МО Ψ, движется вблизи ядра А, МО Ψ весьма сходна с АО Ψ_A, а когда электрон движется вблизи ядра В, МО Ψ весьма сходна с АО Ψ_B, т. е. Ψ попеременно сходна с Ψ_A и Ψ_B и, следовательно, ее можно представить в виде линейной комбинации $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$.

Физический смысл знака «+» в этом равенстве означает, что плотность электронов в пространстве между ядрами значительно выше, чем в других частях МО, а это способствует связыванию ядер, и что оба электрона в молекуле водорода охватывают оба ядра.

МО такого типа $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$, образовавшиеся при сложении двух АО, называются связывающими орбиталями, так как при этом процессе происходит связывание атомов в молекулу.

В общем случае образование МО из двух АО должно приводить обязательно к двум МО. Дело в том, что на каждой АО могут находиться два электрона и при образовании МО на них должно разместиться четыре электрона. Так как, согласно принципу Паули, на одной орбитали не может находиться более двух электронов, то должны образовываться две МО. Из метода линейных комбинаций легко выводится, что вторая МО Ψ^* образуется при операции вычитания АО: $\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$.

При образовании МО такого типа вероятность нахождения электронов между ядрами равна нулю.

Электроны на $\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$ находятся дальше от ядер, чем даже на Ψ_A и Ψ_B, не говоря уже о $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$. Отсюда следует, что нахождение электронов на такой МО энергетически менее выгодно, чем их нахождение на ОА Ψ_A и Ψ_B, поэтому атомы стремятся разъединиться, и МО такого типа называют *разрыхляющими* или, реже, *антисвязывающими орбиталями*. Для них принято обозначение Ψ^* (со звездочкой) или Ψ_a (от начальной буквы слова *antibonding*) (рис. 10). Связывающие МО ($\Psi_A + \Psi_B$) обозначаются просто Ψ (без звездочки) или Ψ_b (от начальной буквы слова *bonding*).

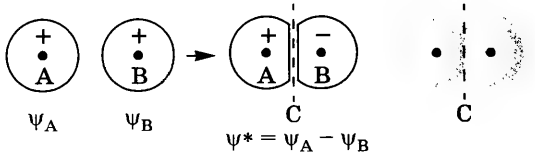


Рис. 10. Образование разрыхляющей молекулярной 1s*-орбитали при сближении двух атомов водорода

Электроны, находящиеся на любой связывающей МО Ψ, всегда стремятся сблизить атомы, а электроны, находящиеся на любой разрыхляющей МО Ψ, стремятся разъединить их.

Молекула водорода, у которой оба электрона находятся на связывающей МО Ψ, обладает минимумом энергии и устойчива. При сообщении молекуле достаточной энергии можно перевести один или оба электрона, например, на Ψ^*-орбиталь, и система станет неустойчивой.

Форма молекулярных орбиталей. σ- и π-Связи. Рассмотренное выше образование МО происходило за счет линейной комбинации АО s-типа. Образующиеся при этом орбитали Ψ и Ψ^* оказываются симметричными относительно поворота вокруг оси, соединяющей ядра (см. рис. 9 и 10). Поэтому МО такого типа обозначаются как σ-орбитали; связывающая — просто σ, а разрыхляющая — σ* (со звездочкой). Отнесение МО к типу σ означает только, что МО симметрична относительно оси связи.

Точно так же при образовании МО из двух АО p-типа, ориентация которых соответствует оси связывания (сближение атомов по оси x и выбор p_x-орбиталей), образующаяся связывающая орбиталь тоже относится к σ-типу, так как она симметрична относительно оси x (рис. 11); соответствующая разрыхляющая орбиталь по той же причине относится к σ*-типу.

Однако образование МО из орбиталей p-типа может происходить и за счет p_y- или p_z-орбиталей при образовании связи по оси x (рис. 12). МО этого типа (из-за разных знаков долей p-орбиталей) антисимметричны относительно поворота на 180° вокруг оси AB и обозначаются как π-связывающие и π*-разрыхляющие орбитали. Следует специально отметить принципиальные различия π-орбиталей и σ-орбиталей. Кроме уже указанных свойств симметрии относительно поворота на 180° вокруг оси связи, степень перекрывания для π-орбитали значительно меньше, поэтому энергия ее образования также меньше, чем для σ-орбитали.

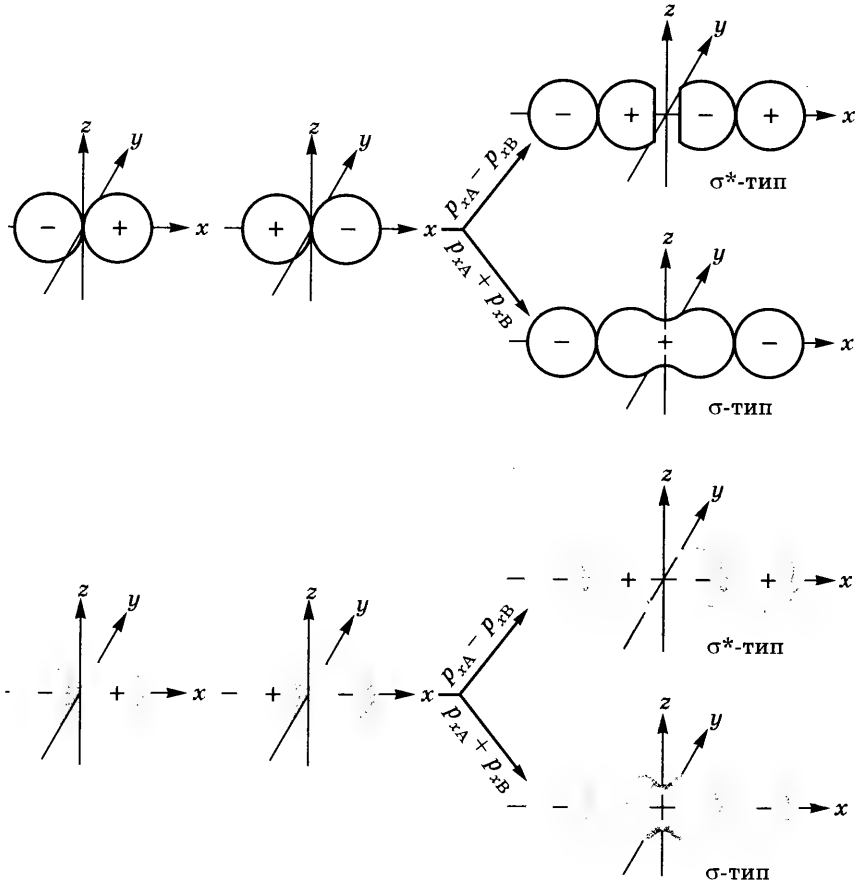


Рис. 11. Образование молекулярной σ-орбитали при комбинации p_{xA}- и p_{xB}- атомных орбиталей

Не следует рассматривать части МО π-типа (см. рис. 12) со знаками «+» и «−» как самостоятельные части; такой подход не имеет смысла, так как они составляют единое целое. То же относится и к МО σ-, σ*- и π*-типа (см. рис. 11, 12).

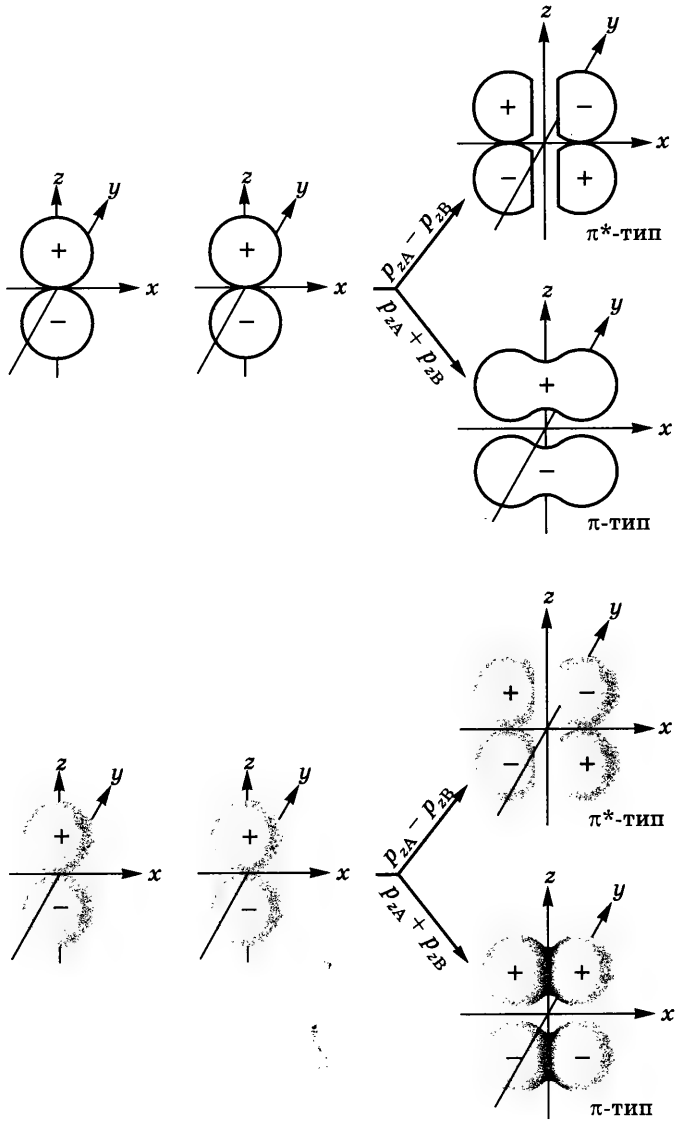


Рис. 12. Графическое изображение образования π- и π*-орбиталей

8. Гибридизация орбиталей

Из табл. 4 видно, что в невозбужденном атоме углерода ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) на первом электронном уровне находятся два спаренных электрона ($1s^2$), а на втором электронном уровне — два спаренных электрона на 2*s*-орбитали ($2s^2$) и по одному неспаренному электрону на двух *p*-орбиталях (p_x^1 и p_y^1), а одна *p*-орбиталь остается свободной (p_z). В таком состоянии углерод должен бы быть двухвалентным. Однако хорошо известно, что в подавляющем большинстве соединений углерод четырехвалентен и что все четыре связи в такого рода симметричных структурах (CX_4) одинаковы. Для объяснения этого факта было введено и математически обосновано понятие о гибридизации орбиталей.

Смысл этого понятия (а не явления) заключается в том, что близкие по энергии и имеющие общие элементы симметрии молекулярные (но не атомные!) орбитали могут взаимодействовать между собой, образуя так называемые гибридные орбитали с более низкой энергией.

Так, при взаимодействии *s*-орбитали с p_x-орбиталью (рис. 13) образуются две *sp*-гибридизованные орбитали, имеющиеся, например, у атомов углерода в ацетилене, ориентированные по оси *x*. Такой тип гибридизации называется *sp*-гибридизацией (или дигональной гибридизацией). Если взаимодействуют две *p*-орбитали (p_x и p_y) и *s*-орбиталь, то три образовавшиеся sp^2-орбитали (тригональная, или sp^2-гибридизация) лежат в одной плоскости (рис. 14), образуя между собой угол в 120° (например, этилен). При взаимодействии *s*-орбитали с тремя *p*-орбиталями (p_x, p_y и p_z) четыре образовавшиеся орбитали (тетраэдрическая, или sp^3-гибридизация) направлены к вершинам правильного тетраэдра и образуют между собой угол 109°28′ (рис. 15) (например, метан); на рис. 15 изображена только одна из них по оси p_z.

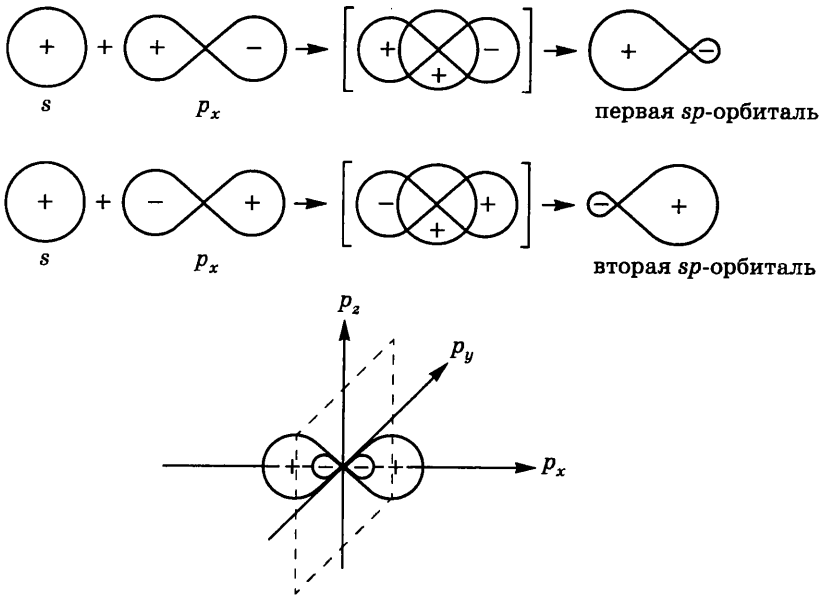


Рис. 13. Образование *sp*-гибридизованных орбиталей из *s*-орбитали и p_x-орбитали

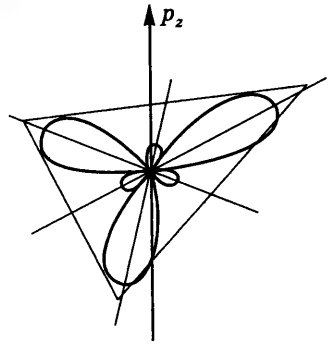


Рис. 14. sp^2-Гибридизованные орбитали

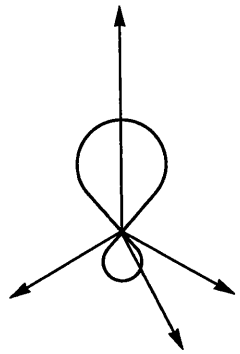


Рис. 15. sp^3-Гибридизованная орбиталь

Итак, при образовании ковалентных связей один из 2*s*-электронов невозбужденного атома углерода возбуждается (с затратой 420—630 кДж/моль) и переходит на свободную *p*-орбиталь. В возбужденном состоянии у атома углерода уже четыре неспаренных электрона: на 2*s*-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбиталях. Далее в зависимости от того, в какой фрагмент молекулы войдет этот атом углерода, происходит один из типов гибридизации (в CX_4 — sp^3, в этилене — sp^2, в ацетилене — *sp*). Энергия образования четырех связей с избытком покрывает те ~ 500 кДж/моль, которые требовались для возбуждения атома. В случаях тригональной и дигональной гибридизации одна или соответственно две *p*-орбитали остаются негибридизованными и имеют вид неискаженных восьмерок. Так, атом углерода в этилене имеет три тригонально гибридизованные орбитали и одну чистую *p*-орбиталь, направленную перпендикулярно плоскости, в которой расположены все три sp^2-орбитали (рис. 16).

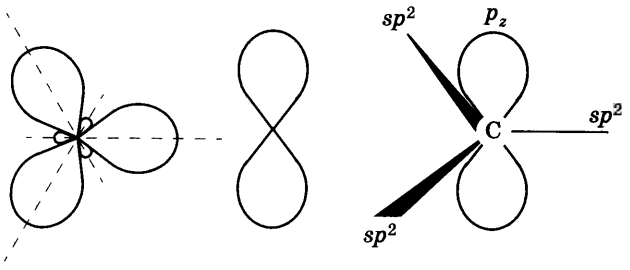


Рис. 16. Орбитали атома углерода тригональной гибридизации: *а* — три sp^2-орбитали; *б* — p_z-орбитали; *в* — атом углерода тригональной гибридизации

Электроотрицательность атома углерода, равная 2,5, характеризует атом углерода в степени гибридизации sp^3. При увеличении *s*-характера орбитали электроотрицательность увеличивается: для углерода в степени гибридизации sp^2 она равна 2,8, а для ацетиленового атома углерода (*sp*) — даже 3,1.

Итак, при образовании ковалентных связей орбитали связывающихся атомов могут взаимодействовать двояким образом. Например, в молекуле водорода H_2 1*s*-орбитали двух атомов объединяются в одну молекулярную орбиталь так, что область максимальной электронной плотности, или область перекрывания атомных орбиталей, лежит на линии, соединяющей центры атомов (рис. 17, *а*). Такой тип связи называется σ-связью. σ-Связи образуют и гибридизованные орбитали. Например, во фрагменте С—Н образуется σ-связь между гибридизованной орбиталью углерода и 1*s*-орбиталью атома водорода (рис. 17, *б*), а во фрагменте С—С — между двумя гибридизованными орбиталями (рис. 17, *в*). σ-Связь обладает большой прочностью, так как основная масса электронной плотности сосредоточена в небольшом пространстве между ядрами атомов.

При взаимодействии двух *p*-орбиталей соседних атомов (рис. 18) образуется так называемая π-связь. В этом случае возникают две области максимальной электронной плотности условно выше и ниже оси связи (рис. 18, *б*). Поэтому π-связь менее прочна, чем σ-связь, и ее электроны могут значительно легче смещаться в сторону одного из атомов.

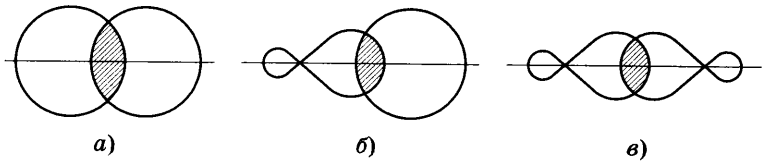


Рис. 17. Перекрывание атомных орбиталей: *а* — тип *s*—*s* (Н—Н); *б* — тип *s*—sp^3 (Н—С—); *в* — тип sp^3—sp^3 (—С—С—)

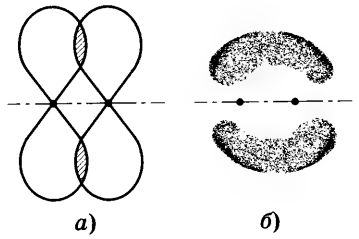


Рис. 18. Перекрывание орбиталей при образовании π-связи

Между двумя атомами может быть только одна σ-связь, так как в противном случае не будет соблюдаться правило, по которому на одной орбитали не может находиться более двух электронов (следствие принципа Паули). Таким образом, в предельных углеводородах, а также в других соединениях, содержащих только простые связи, все связи σ-типа. Для таких атомов углерода иногда используют термин *атом углерода в первом валентном состоянии*.

В соединениях с двойными связями (например, в этиленовых углеводородах >C=C<) одна из кратных связей является σ-связью, образованной гибридизованными орбиталями, а вторая — π-связью, образованной негибридизованными *p*-орбиталями (рис. 19). В этих соединениях атомы углерода, связанные кратными связями, находятся в так называемом *втором валентном состоянии*. При этом все три σ-связи каждого углеродного атома лежат в одной плоскости, а π-связь располагается в перпендикулярной ей плоскости.

Аналогичное строение имеет и тройная связь (HC≡CH). Углеродные атомы здесь находятся в *третьем валентном состоянии*, т. е. все σ-связи лежат на одной линии, а четыре *p*-электронных облака образуют две π-связи во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 20).

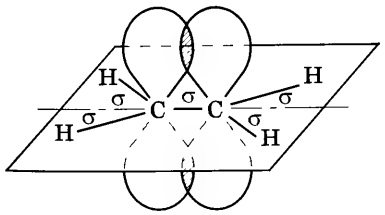


Рис. 19. Пространственное расположение орбиталей в молекуле этилена

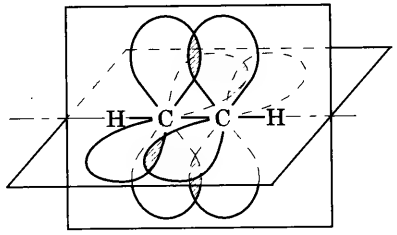


Рис. 20. Пространственное расположение орбиталей в молекуле ацетилена

Как уже говорилось, π-связи менее прочны, чем σ-связи, так как область перекрывания электронных облаков лежит в стороне от оси связи. Это приводит к тому, что соединения с кратными связями значительно более реакционноспособны, чем соответствующие алканы. За счет разрыва π-связей и превращения их в более устойчивые σ-связи идут реакции присоединения по кратным связям. В этом случае атом углерода дигональной или тригональной гибридизации превращается в атом углерода тетраэдрической гибридизации (с минимумом свободной энергии).

9. Квантово-механические методы расчета в органической химии

Исследование природы химической связи является центральной проблемой всей теоретической химии[1]. Изучение строения и реакционной способности вещества дает богатую информацию о характере взаимодействия между атомами в молекуле, способствуя все более углубленному моделированию химических процессов. Обобщение экспериментальных данных приводит на определенных этапах развития химии к теоретическим концепциям, которые наряду с чисто познавательным аспектом имеют и громадное практическое значение, так как позволяют вести исследование более целенаправленно. Однако только с созданием аппарата квантовой механики — науки о движении микрочастиц (атомов, ядер, электронов и т. д.) — ранее существовавшие теории химической связи получили естественное объяснение. Современная квантовая химия является частью квантовой механики, в основе которой лежит представление о корпускулярно-волновом дуализме микрочастиц. Если раньше электрон рассматривался как точечная частица, положение и скорость которой в принципе можно точно установить, то в дальнейшем было установлено, что электрон может обладать также и волновыми свойствами (например, мы можем при определенных условиях наблюдать дифракцию электронов).

Рассматривая молекулу, можно только условно говорить об отдельных электронах, связях и пр. С точки зрения квантовой химии правильнее говорить о некоторой электронной плотности в данной точке, на данном атоме и ее распределении по молекуле. Подобное распределение электронной плотности описывается математически некоторой функцией координат и времени $\Psi(x, y, z, t)$, получившей название волновой функции, причем $[\Psi(x, y, z, t)]^2$ есть электронная плотность в точках x, y, z в момент времени t. Если известно Ψ, мы можем определить практически любое интересующее нас свойство молекулы: электронную энергию, электрические заряды на атомах, дипольный момент, поляризуемость

[1] См.: *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев В. М.* Теория строения молекул. М., Высшая школа, 1979.

и т. д. Эти свойства во многих отношениях определяют особенности поведения молекулы в химических реакциях, т. е. ее реакционную способность. Отсюда ясно, какое громадное значение приобретает для химика знание волновой функции.

Чтобы найти Ψ, следует решить уравнение Шредингера:

$$H\Psi = E\Psi,$$

где Ψ — искомая многоэлектронная волновая функция; E — полная энергия молекулы; H — оператор полной энергии (так называемый оператор Гамильтона, или гамильтониан), равный сумме операторов кинетической и потенциальной энергии ($H = T + V$).

Вся сложность проблемы заключается в том, что мы не в состоянии точно решить это уравнение даже для простых систем, например для молекулы водорода, и должны прибегать к ряду весьма существенных упрощений. Предложение рассматривать молекулярные волновые функции как линейную комбинацию одноэлектронных атомных волновых функций легло в основу широко распространенных приближенных методов нахождения Ψ.

Математическая идея одного из таких методов физически соответствует следующей качественной модели. Каждый электрон в молекуле рассматривается как находящийся на определенной молекулярной орбитали (подобно электрону в атоме, находящемуся на определенной атомной орбитали), которая охватывает всю совокупность атомов молекулы и характеризуется определенной энергией. Общая энергия молекулы равна сумме энергий электронов на занятых МО.

Существуют полные теоретические расчеты молекул. Выполненные в настоящее время для весьма небольшого числа простейших двухатомных и ряда трехатомных молекул, подобные расчеты чрезвычайно трудоемки и даже при современной электронно-вычислительной технике их вряд ли можно будет провести для систем, содержащих более чем 20 атомов.

Обычно конкретные расчеты молекулярных систем проводят на основе так называемых *чисто эмпирических* или *полуэмпирических методов*, простейшим вариантом которых является *метод Хюккеля*, применяемый с наибольшим успехом для расчета сопряженных систем, например полиенов, ароматических углеводородов и их производных. Специфика таких систем заключается в том, что их можно рассматривать в так называемом π-электронном приближении, т. е. определять молекулярные орбитали, их энергию, заряды на атомах и т. д. только для π-электронов, не принимая во внимание σ-электронные уровни.

Для многих органических молекул это приближение часто оказывается оправданным, так как, во-первых, позволяет без большой погрешности пренебречь взаимодействием между σ- и π-электронами, а, во-вторых, реакционная способность таких соединений в основном действительно определяется более высоколежащими и более «подвижными» π-электронными уровнями.

Не останавливаясь на математической стороне расчетов, рассмотрим ту информацию, которую можно получить с их помощью. Для органической химии и биохимии ценность квантово-механических расчетов определяется тем, что они не только помогают объяснить реакционную способность молекулы, наблюдаемую в химических реакциях, но и во мно-

гих случаях дают возможность предсказать ее. В этой связи большое значение приобретает знание так называемых *реакционных индексов* (заряды на атомах, энергия делокализации, порядок связи, энергия локализации, граничная электронная плотность и др.), которые позволяют выяснить способность молекулы к участию в тех или иных органических реакциях.

В настоящем разделе мы рассмотрим только некоторые наиболее простые из реакционных индексов, которые представляют существенный интерес.

Порядок связи *P*. Этот индекс позволяет количественно оценить степень π-связывания между соседними атомами в молекуле. Если принять, что порядок σ-связи равен единице, то для этилена он равен двум условным единицам:

$$H_2C\overset{2,0}{=}CH_2$$

Путем несложных расчетов для бутадиена в рамках приближения Хюккеля можно получить порядок С—С-связей:

$$H_2C\overset{1,8942}{\cdots\cdots}CH\overset{1,4473}{\cdots\cdots}CH\overset{1,8942}{\cdots\cdots}CH_2$$

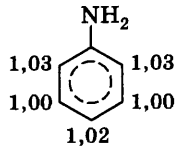
Из приведенных значений порядка связи видно, что в бутадиене связь 2—3 не является чистой σ-связью: она обладает частично π-характером (степень π-связывания равна 0,4473). Это объясняется явлением, которое в органической химии получило название *эффекта сопряжения*, оно приводит к эффективной делокализации электронов по молекуле.

Индекс свободной валентности *F*. Этот индекс служит мерой ненасыщенности атома — его неиспользованной способности к образованию дополнительных связей. Согласно теоретическим расчетам, максимальная степень связывания для углерода в молекуле должна составлять 4,732 условные единицы. Если теперь мы из этого значения вычтем сумму порядков связей, образуемых атомом углерода с другими атомами в молекуле, то получим значение F для данного атома углерода. Так, для молекулы бутадиена $F_1 = F_4 = 0{,}8378$, а $F_2 = F_3 = 0{,}3905$.

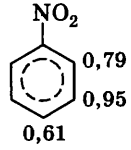
В радикальных реакциях наибольшую активность будут проявлять те атомы углерода, которые имеют наибольшее значение F. Как показывает эксперимент, это положение подтверждается в большинстве случаев. Так, в частности, концевые атомы углерода (F_1 и F_4) в бутадиене реагируют легче, чем центральные. Однако возможен случай, когда атаке подвергаются одновременно два центра в одной и той же молекуле, например реакция Дильса — Альдера. Параметром, определяющим направление такой гомолитической реакции, может служить сумма индексов F двух атакуемых атомов. Нетрудно видеть, что в бутадиене наиболее уязвимым местом для двойной гомолитической атаки являются положения 1 и 4.

π-Электронная плотность и распределение зарядов *q*. Эти характеристики молекулы приобретают важное значение при интерпретации результатов гетеролитических реакций, так как направление атаки электрофильного или нуклеофильного агентов существенно связано с распределением условных зарядов атомов в молекуле. Наиболее четко эти характеристики проявляются, если молекула содержит, например, гетероатом.

Сравним распределение π-электронной плотности в бензольном ядре молекул анилина и нитробензола (в молекуле бензола электронная плотность на атомах углерода равна 1):



анилин



нитробензол

Из приведенных молекулярных диаграмм можно сделать вывод, что при электрофильном замещении в анилине атака будет в основном направлена на *о-* и *п*-углеродные атомы, тогда как в нитробензоле следует преимущественно ждать образования *м*-изомера. В этих случаях эксперимент находится в полном согласии с выводами теории.

Энергия делокализации (ЭД). Согласно основной идее метода МО, электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях, охватывающих всю совокупность атомов, т. е. являются делокализованными. Важнейшим следствием делокализации электронов, как показывают соответствующие квантово-механические расчеты, является повышение стабильности молекулы, что наиболее отчетливо проявляется в случае сопряженных и ароматических структур. Величина, характеризующая с энергетической стороны глубину делокализации электронов в молекуле, получила название *энергии делокализации* (ЭД). Значение ЭД для многих сопряженных и ароматических молекул не только может быть рассчитано, но и в ряде случаев допускает прямую экспериментальную проверку. Например, для молекулы бензола как теоретическое, так и экспериментальное значение ЭД 150 кДж/моль. Это означает, что внутренняя свободная энергия реальной молекулы бензола на 150 кДж/моль ниже, чем у гипотетической молекулы бензола с тремя локализованными двойными связями.

Ниже приведены в качестве примера значения ЭД для трех ароматических гетероциклов:

фуран
(67 кДж/моль)

пиррол
(88 кДж/моль)

тиофен
(117 кДж/моль)

Если исходить из этих значений ЭД, то можно предположить, что ароматические свойства (см. гл. 8 и 23) будут выражены наиболее ярко у тиофена. Это подтверждается экспериментальными данными по реакционной способности и устойчивости приведенных гетероциклов.

Перечисленных основных реакционных индексов, однако, явно недостаточно, чтобы охватить всю совокупность экспериментальных фактов. Особенно отчетливо это проявляется в случае углеводородов с сопряженными связями, примером которых могут служить бутадиен или нафталин. Расчет по методу ЛКАО МО показывает, что эффективные заряды на всех атомах углерода в бутадиене равны нулю. Поэтому могло бы показаться, что к электрофильной атаке будут одинаково чувствительны все четыре углеродных атома молекулы. На самом же деле, как это следует из опыта, наиболее подверженными действию электрофильных агентов оказываются концевые атомы бутадиена.

На основании большого числа примеров было доказано, что в подобных случаях следует применять *метод граничных электронов* (МГЭ). При таком подходе считается, что электрофильный агент атакует электроны, которые находятся на высших заполненных молекулярных орбиталях в точках наибольшей электронной плотности, т. е. следует принимать во внимание не полную π-электронную плотность на атомах в молекуле, а только ту ее часть, которая связана с высшей занятой молекулярной орбиталью. В таких случаях, если нас интересует направление нуклеофильной атаки, то, согласно МГЭ, наиболее активным будет то положение в молекуле, которое характеризуется максимальной электронной плотностью на низшей незанятой (свободной) молекулярной орбитали.

Для понимания физических и химических свойств органических молекул существенное значение имеет не только знание граничных электронных плотностей, соответствующих высшей занятой и низшей незанятой МО, но и их относительных энергий. Так, в частности, доказано, что потенциалы ионизации многих органических молекул находятся в хорошей корреляции с разностью энергий низшей свободной и верхней занятой молекулярных орбиталей. Кроме того, знание энергий этих МО приносит большую помощь при интерпретации электронодонорных и электроноакцепторных свойств молекул, что особенно существенно в случае образования комплексов с переносом заряда, когда электрон, находящийся на высшей занятой МО одной молекулы (донор), переходит на низшую незанятую МО другой молекулы (акцептор), причем образующийся комплекс тем устойчивее, чем выше энергия МО донора и чем ниже энергия соответствующей МО акцептора.

Рассмотрим несколько иллюстраций применения приведенных понятий и методов расчета в одной из наиболее бурно развивающихся областей молекулярной биологии — в квантовой биохимии. Объектом исследования квантовой биохимии являются электронная структура биомолекул, образующих живое вещество, внутренняя природа взаимодействия между ними, специфика и уровень их организации.

Успехи, достигнутые квантовой биохимией в последние годы, позволяют сделать вывод, что в основе жизнедеятельности биологических организмов на молекулярном уровне лежат хотя и очень сложные, но в основном обычные физико-химические процессы, изучение которых возможно методами квантовой механики.

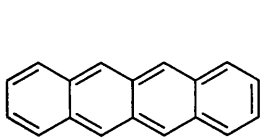
Известно, что все основные участвующие в фундаментальных функциях живой материи биомолекулы построены из систем, полностью или

частично сопряженных, богатых π-электронами (нуклеиновые кислоты, ферменты и пр.). Существует широко распространенная точка зрения, что наличие далеко идущей делокализации электронов в этих биомолекулах является тем фундаментальным основанием, которое определяет специфику стабильности и функционирования биологических объектов.

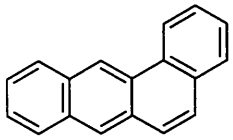
Весьма существенным в этой связи представляется результат, показывающий, что из пяти оснований нуклеиновых кислот аденин, имеющий наибольшее значение энергии делокализации, легче всего синтезируется электронным облучением смеси метана, аммиака и воды. Кроме того, было обнаружено, что между резистентностью (сопротивляемостью) этих оснований действию ионизирующих излучений и соответствующими энергиями делокализации существует глубокая связь.

Совершенно ясно, что энергия делокализации приобретает важное значение как фактор стабильности, или «выживаемости», биомолекул. Тот факт, что биомолекулы содержат большое число сопряженных связей, является весьма благоприятным обстоятельством, так как в этом случае даже такой грубый метод, как ЛКАО МО в приближении Хюккеля, может значительно облегчить задачу установления электронной структуры и в связи с этим определение центров биохимических процессов. В ряде случаев подобные расчеты даже позволяют решать чрезвычайно сложные биохимические проблемы, такие, как природа мутаций, проблема канцерогенности, изучение противоопухолевой активности пуриновых антиметаболитов в химиотерапии рака и пр.

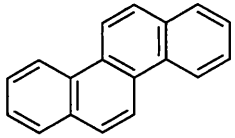
Рассмотрим с позиций квантовой химии проблему канцерогенности конденсированных ароматических углеводородов. Огромная трудность, препятствующая всякой попытке установить связь между структурой и канцерогенной активностью ароматических соединений, заключается в чрезвычайной чувствительности этого явления к изменениям структуры. Так, из более чем 50 исследованных в настоящее время конденсированных циклов только 9 оказались канцерогенными. В частности, из шести приведенных ниже углеводородов лишь 3,4-бензфенантрен обладает свойством вызывать злокачественные новообразования:



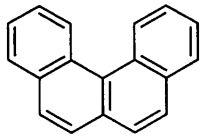
нафтацен



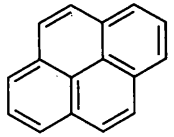
1,2-бензантрацен



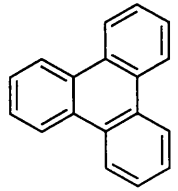
хризен



3,4-бензфенантрен

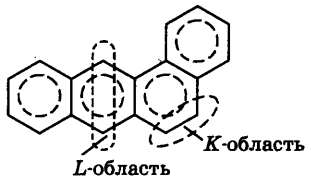


пирен



трифенилен

Изучение структуры большого числа конденсированных ароматических ядер позволило сделать вывод, что в проявлении канцерогенных свойств существенную роль играет соотношение реакционной способности областей в молекуле мезофенантренового (*K*-область) и мезоантраценового (*L*-область) типов:



Сравнение реакционных индексов пара-локализации (*L*-область) и орто-локализации[1] (*K*-область) приводит к двум важным заключениям, касающимся канцерогенной активности ароматических углеводородов:

1) для того чтобы полициклический углеводород был канцерогеном, он должен обладать «активной» *K*-областью, соответствующий параметр орто-локализации не должен превышать значения 3,31β (β — величина резонансного интеграла; β ≈ 75 кДж/моль);

2) если молекула содержит также и *L*-область, то необходимо, чтобы она была, наоборот, малоактивна; соответствующий индекс пара-локализации должен быть больше или равен 5,66β.

Эти правила имеют лишь небольшое число исключений и в большинстве случаев могут быть успешно применены для решения вопроса — проявляет ли данный конденсированный углеводород канцерогенные свойства или нет.

Таким образом, уже на основании приведенных примеров становится ясно, в какой степени расчеты могут помочь исследованию не только при интерпретации и предсказаниях чисто химической реакционной способности молекул, но и при решении биохимических проблем.

Однако не следует представлять себе дело таким образом, что метод молекулярных орбиталей непогрешим и всегда приводит к верным результатам. Это связано в основном с тем обстоятельством, что в полуэмпирических методах существует определенный произвол в выборе используемых в расчете кулоновских и обменных интегралов, определяющих типы связей в молекуле. Поэтому результаты расчетов могут существенно отличаться или даже противоречить друг другу. В целом выбор интегралов часто определяется тем, в какой степени полученный результат отвечает действительной картине, наблюдаемой в эксперименте.

В последнее время, особенно в связи с совершенствованием компьютерных технологий, с созданием новых расчетных программ, простой метод Хюккеля практически вытеснен более совершенными полуэмпирическими вариантами приближения, в которых непосредственно учитывается межэлектронное взаимодействие, что значительно повышает надежность получаемых результатов.

[1] Эти реакционные индексы характеризуют, подобно граничной электронной плотности, способности атомов данной области к взаимодействию с химическими реагентами.

ГЛАВА 2

Основные принципы реакционной способности

1. Движущие силы органических реакций

Химические свойства атомов и молекул, выражающиеся в их способности вступать во взаимодействие друг с другом, обусловлены состоянием имеющихся в них электронов. В более простых случаях главную роль в химическом взаимодействии играют валентные электроны внешних оболочек реагирующих атомов.

Если при взаимодействии атомных орбиталей двух сближающихся атомов возникает связывающая молекулярная орбиталь, то это эквивалентно образованию химической связи и образованию устойчивой молекулы с минимумом внутренней энергии (см. гл. 1).

Химические реакции в первом приближении можно охарактеризовать как процессы, при которых происходит перераспределение электронов внешних оболочек. Направление реакции существенно зависит от распределения электронов в реагирующих молекулах. Совокупность факторов, управляющих распределением электронной плотности и возможностью образования новой, более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергией, в конечном счете обусловливает протекание химической реакции, является ее движущей силой[1].

[1] Более подробно с этим вопросом можно ознакомиться в кн.: *Матье Ж., Паникo Р.* Курс теоретических основ органической химии. М., Мир, 1975; *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.

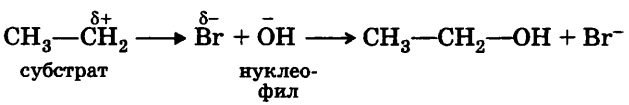
2. Классификация реакций в органической химии

Органические реакции можно подразделить на четыре основных типа: 1) *замещение*; 2) *присоединение*; 3) *отщепление* (*элиминирование*); 4) *перегруппировка*.

Иногда сложная суммарная реакция может включать несколько типовых реакций, однако отдельные стадии суммарной реакции всегда можно отнести к одному из перечисленных типов.

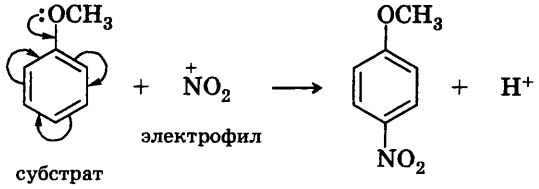
Как правило, основное органическое вещество, участвующее в реакции, называют *субстратом*, тогда другой компонент реакции обычно условно рассматривают как *реагент*.

Распределение электронной плотности в реагирующей молекуле часто определяет тип реагента, с которым основное органическое вещество (субстрат) будет реагировать. Так, в бромистом этиле углеродный атом, связанный с атомом брома и имеющий низкую электронную плотность (см. разд. 3 этой главы), будет легко подвергаться атаке частицами, несущими отрицательный заряд (NC^-, HO^-), или молекулами, в которых имеются центры с высокой электронной плотностью ($:NH_3$, $:NR_3$):



В этом случае реагент называют нуклеофильным реагентом или нуклеофилом, а реакция называется *нуклеофильной реакцией*.

Напротив, реагент с электронным дефицитом (чистый катион — H^+, NO_2^+, $C_6H_5N_2^+$ или молекула, имеющая центр с низкой электронной плотностью — SO_3 и BF_3) будет реагировать с субстратом, в котором имеются центры с высокой электронной плотностью (см. гл. 9):



Реагент такого типа называется электрофильным реагентом или электрофилом, а реакция называется *электрофильной реакцией* (см. также с. 221).

И электрофильные, и нуклеофильные реакции называются *гетеролитическими реакциями*.

Наиболее часто используются нуклеофилы: $\bar{O}H$, $\bar{O}R$, $R\bar{S}$, $RC\bar{O}O$, Hal^-, $\bar{C}N$, H^-, $\bar{N}H_2$, $\geqslant N:$, $>O:$, $>S:$, RLi (фактически R^-), $RMgX(R^-)$, $LiAlH_4(H^-)$;

электрофилы: H^+, H_3O^+, $C_6H_5\overset{+}{N}_2$, HNO_3 (фактически $\overset{+}{N}O_2$), $H_2SO_4(SO_3)$, $HNO_2(\overset{+}{N}O)$, $R_3\overset{+}{C}$, $R\overset{+}{C}{=}O$, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$.

Существуют реакции, в которых реагент является радикальной частицей, несущей неспаренный электрон (см. разд. 5 этой главы). Такие реакции называются *радикальными* или *гомолитическими реакциями*. Реакции этого типа из-за очень высокой реакционной способности радикалов мало чувствительны к распределению электронной плотности в субстрате:

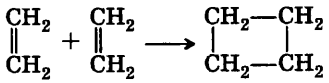
$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot \qquad (а)$$

$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow H_3C\cdot + HCl \qquad (б)$$

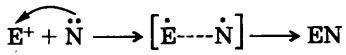
$$H_3C\cdot + Cl_2 \longrightarrow H_3CCl + Cl\cdot \qquad (в)$$

Образование хлористого метила является результатом двух последовательных радикальных реакций (б) и (в). Радикал хлора образуется при УФ-облучении молекулы хлора.

Существует не очень большой круг реакций, в результате которых изменяется порядок связей без участия радикальных или заряженных частиц. Такие реакции получили название *электроциклических реакций* (см. приложение). Они протекают при облучении или нагревании:



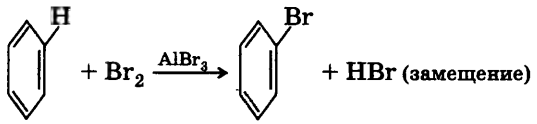
Надо сказать, что стремление жестко классифицировать реакции в какой-то мере консервативно. Во многих реакциях лишь условно один компонент может считаться субстратом, а второй реагентом. Довольно часто передача электронной пары от нуклеофила к электрофилу идет ступенчато через первую стадию так называемого одноэлектронного переноса



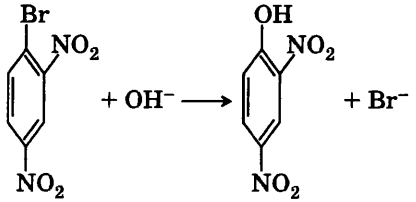
с последующей рекомбинацией радикальной пары, возникающей в переходном состоянии (см. с. 91).

Эти представления не сводят ионные процессы к радикальным и не опровергают основ гетеролитических процессов, а лишь углубляют наши представления о более тонких деталях ионных реакций.

Названия типов реакций говорят сами за себя. Так, характерной реакцией замещения является превращение бензола в бромбензол, при которой происходит замещение водорода на бром:

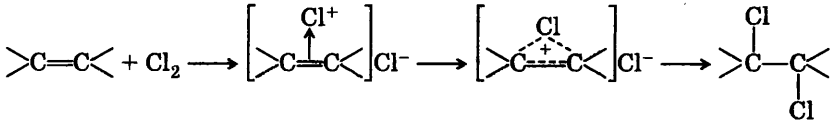


В реакциях электрофильного замещения чаще всего замещается атом водорода, в реакциях нуклеофильного замещения — какая-либо другая группа:

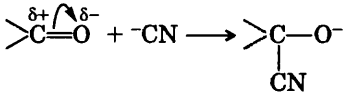


Возможно и радикальное замещение атомов водорода.

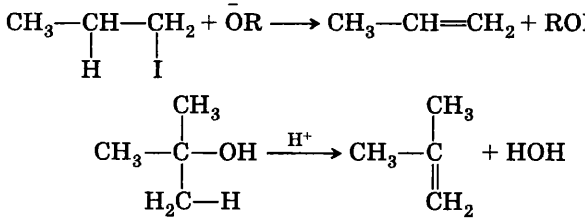
Реакции присоединения к углерод-углеродной двойной связи (подробнее см. с. 170) чаще всего являются электрофильными реакциями:



Напротив, присоединение к двойным связям >C=O и >C=N— обычно происходит при атаке нуклеофилом:



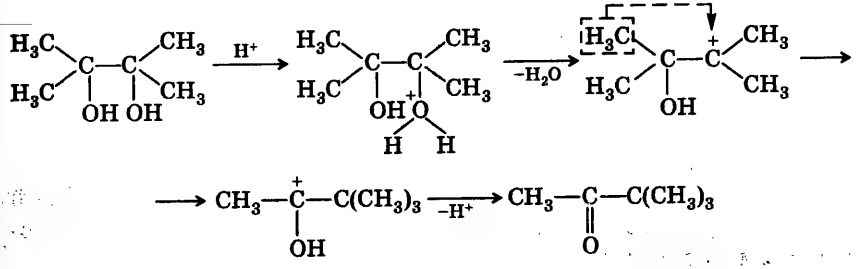
Реакции отщепления, или элиминирования, приводящие в большинстве случаев к образованию дополнительной связи между атомами, также могут вызываться нуклеофильными или электрофильными агентами:



Перегруппировки подразделяются на *внутримолекулярные*, когда группа мигрирует в пределах реагирующей молекулы, и *межмолекулярные*, когда мигрирующая группа покидает реагирующую молекулу. Перегруппировки наиболее часто вызываются электрофилами или нуклеофилами, но могут иметь и радикальный характер.

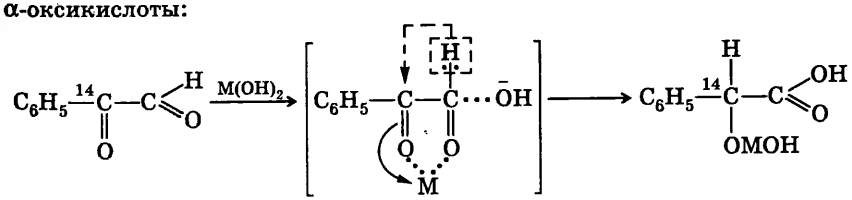
Как правило, перегруппировки сопровождаются реакциями отщепления или присоединения, что приводит к образованию более стабильного продукта.

Наблюдается внутримолекулярная пинаколиновая перегруппировка при обработке α-гликолей сильными кислотами, гликоли при этом превращаются в карбонильные соединения с миграцией радикала:



Первой стадией процесса является протонирование гидроксильной группы, после этого с отщеплением молекулы воды образуется карбкатион. Его образование доказывается проведением реакции в $H_2{}^{18}O$. В этом случае (если реакцию проводить не до конца) в оставшемся α-гликоле часть кислорода оказывается обмененной на ^{18}O, что может быть только при образовании карбкатиона и его реакции с гидроксид-ионами среды. Карбкатион стабилизируется миграцией одного из радикалов от соседнего центра (устойчивость карбкатионов тем выше, чем больше заместителей у C^+). Образовавшийся карбкатион с C^+-центром, содержащим OH-группу, превращается в кетон «выбросом» H^+.

Внутримолекулярная реакция Канниццаро заключается в том, что α-дикарбонильные соединения под действием щелочей превращаются в α-оксикислоты:

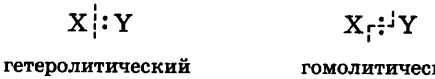


(здесь M — катион двухвалентного металла).

Внутримолекулярное перемещение гидрид-иона H^- доказывается тем, что при проведении реакции в D_2O в α-положении оксикислоты дейтерий не обнаруживается. Миграция H^-, а не фенильной группы доказывается опытами с изотопом ^{14}C. Внутримолекулярный механизм реакции дока-

зывается значительным увеличением скорости перегруппировки при использовании гидроксидов двухвалентных металлов по сравнению с гидроксидами одновалентных.

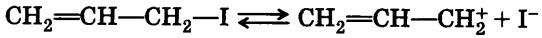
Реакции подразделяются также на *гетеролитические* и *гомолитические*, в зависимости от того, разрываются ли связи «несимметрично», т. е. таким образом, что оба электрона остаются с одним из атомов, или «симметрично», так что у каждого из атомов остается по одному электрону:



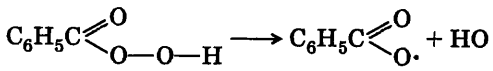
гетеролитический разрыв связи

гомолитический разрыв связи

Например:



гетеролитический разрыв связи



гомолитический разрыв связи

Гетеролитические реакции называют *ионными реакциями*, тогда как к гомолитическим процессам относят *радикальные реакции*.

3. Электронные эффекты

Индуктивный эффект. Только в молекулах, состоящих из тождественных атомов, например в H—H или в симметричных молекулах CH_3—CH_3, электронная пара ковалентной связи (H—H или C—C) равномерно распределена между двумя атомами. Когда же связанные ковалентно атомы разнородны, как, например, в молекулах CH_3—Cl, CH_3—OH, или молекулы несимметричны (CH_3—CH=CH_2), то электроны, образующие связь, смещены в сторону одного из атомов. В первом случае связь называется *неполярной*, а во втором — *полярной*. Эффект смещения (сдвига) электронной пары вдоль σ-связи называется *индуктивным эффектом*.

Смещение электронов, т. е. полярность связей, определяется разностью электроотрицательностей атомов, входящих в соединения. Если атом или группа оттягивают электроны σ-связи от атомов углерода в свою сторону, то на этом атоме или группе

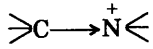
атомов появляется частичный отрицательный заряд δ– (равный части заряда электрона), а на углеродном атоме — равный по величине положительный частичный заряд: $H_3\overset{\delta+}{C}$—$\overset{\delta-}{Cl}$. Смещение электронной плотности показывают также стрелкой: $CH_3 \rightarrow Cl$. В приведенном примере индуктивный эффект атома галогена принято считать отрицательным ($-I$). При смещении электронной плотности в сторону атома углерода на нем возникает отрицательный дробный заряд: $CH_3 \leftarrow Na$ — в этом случае индуктивный эффект натрия принято считать положительным ($+I$).

Наиболее сильно индуктивный эффект проявляется в том случае, когда атомы с разным сродством к электрону непосредственно связаны друг с другом. При наличии цепи углеродных атомов, связанных σ-связями, смещение электронной плотности передается по цепи, однако величина дробного заряда быстро убывает с удалением от атома или группы атомов, вызывающих индуктивный эффект:

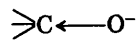
$$\overset{\delta'+}{C}H_3 \longrightarrow \overset{\delta''+}{C}H_2 \longrightarrow \overset{\delta'''+}{C}H_2 \longrightarrow \overset{\delta-}{Cl}$$

Так, в 1-хлорпропане $\delta'+ \gg \delta''+ \gg \delta'''+$; это объясняется малой подвижностью электронов σ-связи.

Наибольшей величины индуктивный эффект достигает в том случае, когда на атоме или группе атомов имеется полный заряд:

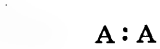


(−*I*)

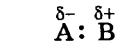


(+*I*)

В общем, при увеличении полярности связи существует непрерывный переход от идеально ковалентной неполярной связи через полярную ковалентную связь, ионную пару к свободным (или сольватированным) ионам:



неполярная ковалентная связь



полярная ковалентная связь

ионная пара

свободные (или сольватированные) ионы

Индуктивный эффект вызывает поляризацию молекул и появление дипольного момента.

В общем случае любая молекула представляет собой сочетание положительных зарядов ядер ($+e$) и отрицательных зарядов электронов ($-e$). Их усредненные «центры тяжести» могут не совпадать в случае несимметричных молекул и находиться на некотором расстоянии l друг от дру-

га. Электрическим дипольным моментом молекулы $\bar{\mu}$ (векторная величина) называется произведение $\bar{\mu} = el$; μ измеряется в кулон-метрах[1].

В табл. 5 приведены дипольные моменты связей, которые характеризуют их полярность.

Таблица 5. **Электрические дипольные моменты связей**

Связь	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл · м	μ, D	Связь	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл · м	μ, D
C—C	0	0	C=O	10,88	3,2
C—H	1,36	0,4	C—Cl	7,82	2,3
C—N	4,08	1,2	N—H	4,42	1,3
C≡N	13,6	4,0	O—H	5,1	1,5
C—O	5,44	1,6			

Так, молекула HCl представляет собой диполь, у которого частичный отрицательный заряд расположен на атоме хлора и соответственно такой же, но положительный заряд — на атоме водорода.

Чем больше разница в сродстве к электрону атомов, связанных ковалентной связью, тем более полярна связь между ними, и в какой-то момент реакции она может перейти в гетерополярную.

Направление поляризации связи легко установить, используя ряд электроотрицательности (по Полингу). Вообще электроотрицательность элементов в таблице Менделеева растет слева направо и снизу вверх.

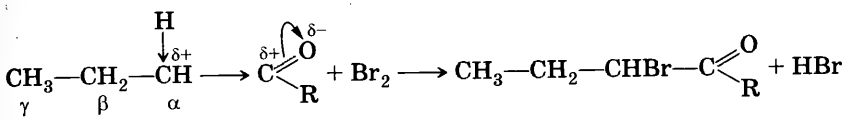
Наличие диполя в молекулах с полярной ковалентной связью обусловливает большинство химических реакций. Например, полярная связь C—Hal легко разрывается под действием гидроксильного иона OH^-, в то время как очень слабо полярная связь C—H в этих условиях остается незатронутой:

$$CH_3I + OH^- \longrightarrow CH_3OH + I^-$$

Индуктивный эффект оказывает влияние на свойства органических соединений и направление химических реакций. Например, при реакциях карбонилсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, эфиров карбоновых кислот) с галогенами смещение электронной плотности в сторону карбонильной группы приводит к тому, что на α-углеродных атомах (атомах углерода, непосредственно связанных с карбонильной группой)

[1] В литературе можно встретить единицу измерения дипольного момента дебай (D). 1 D = 3,4 · 10^{-30} Кл · м.

возникает положительный частичный заряд. Уменьшение электронной плотности на α-углеродном атоме вызывает увеличение полярности связей этого атома с атомами водорода, в результате увеличивается их реакционная способность. Так, например, в реакциях карбонилсодержащих соединений с галогенами только эти атомы водорода замещаются на галоген:



Это упрощенное объяснение дано с методических позиций. Реальный механизм процесса приведен в гл. 16.

Индуктивные эффекты аддитивны, поэтому группа CF_3 обладает очень сильным $-I$-эффектом. Степень гибридизации также влияет на величину индуктивного эффекта. Так, группы —C≡CH и —CH=CH_2 обладают $-I$-эффектом по отношению к атому углерода в степени гибридизации sp^3.

Мезомерный эффект (эффект сопряжения). В молекулах с несколькими двойными связями строение и свойства электронных оболочек существенно зависят от взаимного расположения двойных связей. Молекулы, в которых двойные связи чередуются с простыми связями, так называемые сопряженные двойные связи, например CH_2=CH—CH=CH_2, обладают рядом специфических особенностей.

В таких соединениях атомы углерода находятся во втором валентном состоянии и, следовательно, имеют по одной p-орбитали, которые перекрываются не только у первого и второго, третьего и четвертого углеродных атомов, но вследствие пространственного положения также у второго и третьего углеродных атомов, образуя общее для всех четырехуглеродных атомов π-электронное облако (рис. 21).

Образованием сопряженного электронного облака объясняется поведение диенов в реакциях присоединения. Если

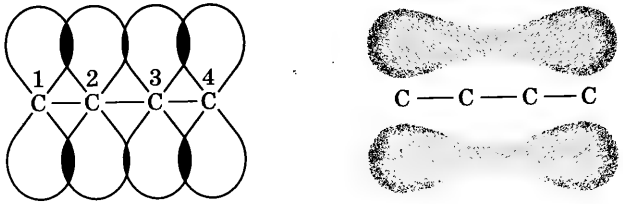


Рис. 21. Перекрывание орбиталей (сопряжение) в молекуле бутадиена

в структурах с двойной связью присоединение происходит по атомам углерода, связанным двойной связью (1,2-присоединение), то в случае сопряженных диенов электрофильное присоединение может идти и в положение 1,4:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{-Br^-} BrCH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow$$

(I)

$$\longleftrightarrow Br{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow$$

(II)

$$\xrightarrow{+Br^-} \begin{cases} Br{-}CH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 \\ Br{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br \end{cases}$$

Образующийся после первой стадии (присоединение Br^+) карбкатион находится в двух формах (I) и (II), которые стабилизируются присоединением Br^-. Карбкатион (II) и дает продукт 1,4-присоединения.

Вместо винильного фрагмента $>C{=}C<$ в цепи сопряжения может участвовать гетероатом (O, N, S) со свободной электронной парой. В этом случае орбиталь, занятая *n*-электронной парой, перекрывается с π-электронами соседних винильных групп, образуя общую сопряженную систему, как, например, в дивиниловом эфире (рис. 22).

В некоторых системах существует и так называемое *перекрестное* или *кросс-сопряжение*:

$$CH_2{=}CH{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

В дивинилкетоне каждая из винильных групп находится в сопряжении с карбонильной группой.

Однако во всех реакциях эта система ведет себя лишь как непредельный кетон (см. ниже) с одной двойной связью и углерод-углеродные связи, по существу, являются не сопряженными друг с другом.

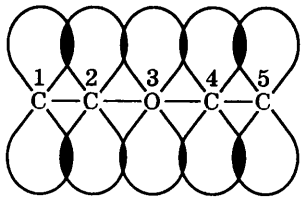
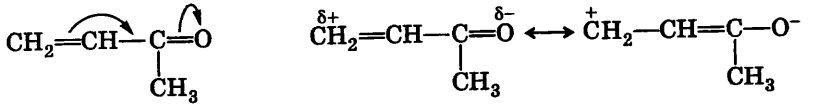


Рис. 22. Общая сопряженная система в молекуле дивинилового эфира $H_2C{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$

Так как в π-связи электронное облако расположено не по оси связи и характеризуется большей легкостью смещения, π-связь значительно более полярна. Величина частичных зарядов на атомах, соединенных π-связью, значительно больше, чем на атомах, соединенных σ-связью. Так, в ацето-

е π-электронное облако сдвинуто в сторону атома кислорода и углеродный атом карбонильной группы (несмотря на индуктивное влияние метильных групп) приобретает значительный положительный, а кислород — соответствующий отрицательный частичный заряд. Такого рода сдвиги π-электронной плотности принято обозначать изогнутыми стрелками:

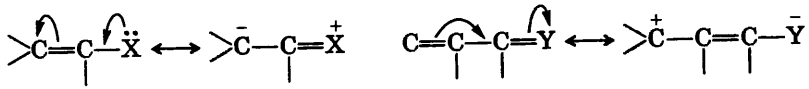
Если карбонильная группа сопряжена с двойной связью, то сдвиг электронов происходит по всей системе сопряженных связей, приводя к поляризации молекулы:



Мезомерным эффектом (*M*) или *эффектом сопряжения* называется эффект перераспределения электронной плотности в молекуле, происходящий с участием π-орбиталей.

Для передачи влияния по мезомерному эффекту (в отличие от индуктивного) наиболее характерно то, что перераспределение электронной плотности практически не ослабевает при передаче по сопряженной цепи.

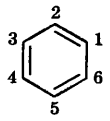
Мезомерный эффект называется положительным (+*M*), если его действие приводит к повышению электронной плотности на реакционном центре, и наоборот. В приведенных ниже примерах реакционным центром является двойная углерод-углеродная связь:



+*M*-эффект –*M*-эффект

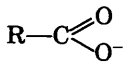
Индуктивный и мезомерный эффекты действуют в нереагирующей молекуле. В тех случаях, когда к молекуле приближается поляризованный (и тем более ионный) агент, эффекты значительно усиливаются. В этих случаях их даже рассматривают как другие эффекты и называют соответственно индуктомерным ($\pm I_D$) и электромерным ($\pm E$) эффектами. Эти эффекты характеризуют уже не поляризацию, а поляризуемость молекулы (см. табл. 24 в гл. 12).

Резонанс. Структурные формулы не всегда удачно отражают реальное распределение электронной плотности в молекулах или даже их реальное строение. Например, обычная структурная формула бензола (формула Кекуле)



не соответствует реальной действительности, так как все связи в молекуле бензола равноценны, а в этой формуле связи 1—2, 3—4 и 5—6 двойные, а связи 6—1, 2—3 и 4—5 простые.

Формула аниона карбоновой кислоты (карбоксилат-аниона) изображается так:

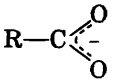


Однако доказано, что в нем оба атома кислорода равнозначны.

Для исправления таких несоответствий Полинг предложил описывать реальные молекулы набором предельных (резонансных) структур с неизменным взаимным расположением атомов. Таким образом, реальная молекула представляет собой резонансный гибрид этих предельных структур. Состояние резонанса (или мезомерии) между этими структурами обозначается знаком ⟷.

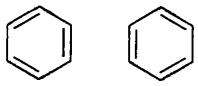
Для карбоксилат-аниона таких резонансных структур (форм) две:

Вместо набора резонансных форм можно использовать и такую форму изображения:

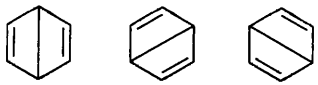


Таким образом, резонанс не представляет собой физическое явление, это лишь способ описания реально существующей делокализации электронов.

Для бензола резонансных структур пять:



структуры Кекуле



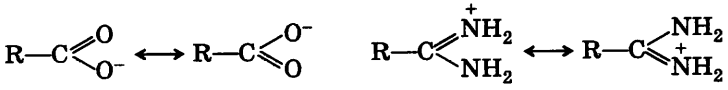
структуры Дьюара

Реальная формула бензола может быть изображена так:

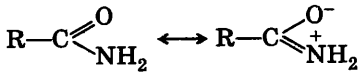
Такого рода делокализация, описываемая резонансом, приводит к стабилизации молекулы, так как понижает ее свободную энергию. Так, для бензола энергия делокализации равна 150 кДж/моль, т. е. реальная молекула бензола на 150 кДж/моль устойчивее, чем если бы ее структура соответствовала формуле Кекуле — имела бы три двойные и три простые связи.

Следствием делокализации может быть также изменение реакционной способности и физических характеристик молекулы.

Следует отметить, что резонанс максимален, когда он описывается неотличимыми структурами:

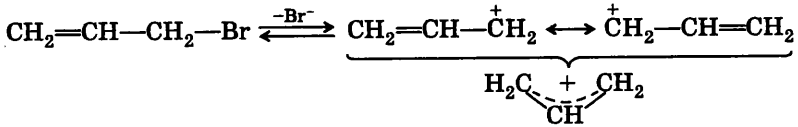


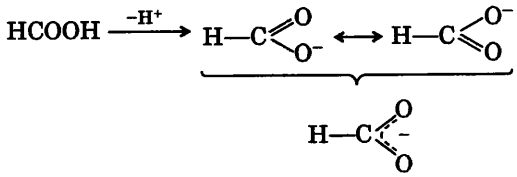
сильный резонанс сильный резонанс



слабый резонанс

Легко проходящая диссоциация в приведенных ниже примерах объясняется тем, что в возникающих ионах появляется возможность сильного резонанса:



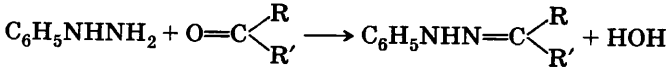


4. Пространственные эффекты

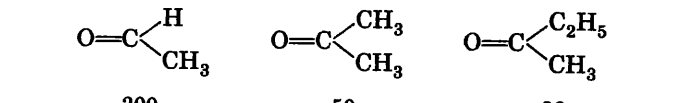
Для ряда реакций решающую роль оказывают не электронные факторы, а так называемые *пространственные эффекты*, определяемые геометрическим строением молекулы.

Наиболее часто приходится встречаться с пространственными затруднениями — случаями, когда подход реагента в бимолекулярной реакции к реакционному центру (реагирующая часть молекулы) осложняется группами, окружающими реакционный центр.

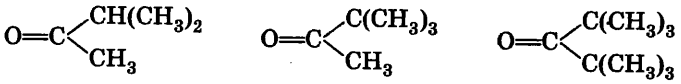
Так, при сравнении скоростей реакций фенилгидразина с карбонильными соединениями, приведенными ниже



видно, что увеличение пространственного объема групп, окружающих карбонильную функцию, приводит к резкому снижению ее реакционной способности (под формулами карбонильных соединений приведены значения относительной скорости реакции):

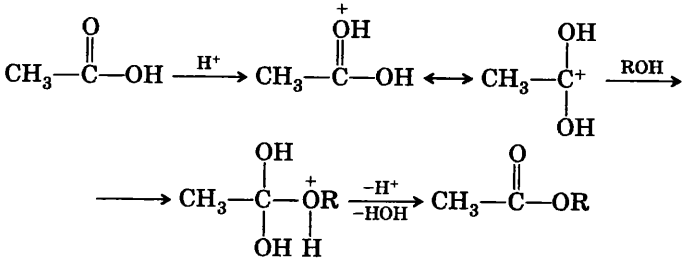


200 50 30



10 1 0,001

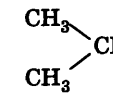
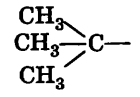
При этерификации спиртов уксусной кислотой определяющей стадией является атака молекулы спирта на протонированную молекулу кислоты:



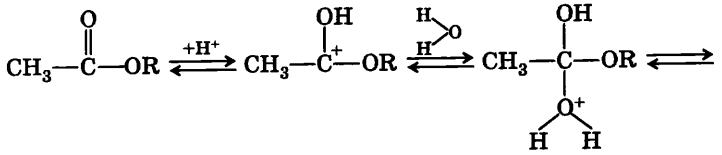
При изменении R скорость ацетилирования спирта меняется в 100 раз:

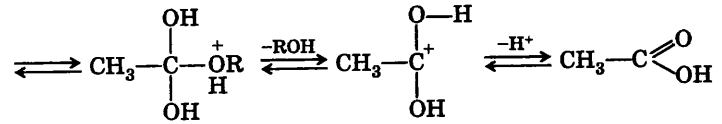
R	CH_3—	C_2H_5—	$(CH_3)_2CH$—	$(CH_3)_3C$—
Относительная скорость реакции . . .	100	50	15	1

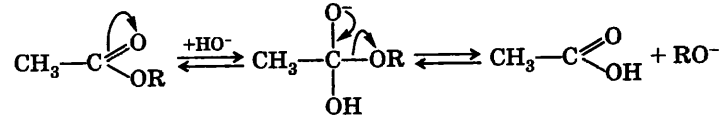
Тот же эффект наблюдается при гидролизе сложных эфиров в зависимости от увеличения пространственных затруднений в спиртовом остатке; например, для ацетатов CH_3COOR:

R	CH_3—	C_2H_5—		
Относительная скорость реакции . . .	100	60	15	1

Приведенные цифры согласуются с результатами гидролиза как в кислой, так и в щелочной среде, хотя в первом случае определяющей стадией является атака нейтральной молекулы воды на протонированную молекулу эфира, а во втором — присоединение гидроксил-аниона к карбонильной группе:







Очень ярко пространственные затруднения проявляются при их влиянии на основные свойства аминогруппы:

	NH_3	$C_2H_5NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$		$(C_2H_5)_3N$
pK_a (для сопряженной кислоты).	9,2	10,6	11,0	11,3	10,7

Так, $+I$-эффект алкильной группы повышает основность аммиака при замене атома H в нем на алкил на 1,4 ед. pK_a. В этом случае первичная аминогруппа еще хорошо доступна протону и молекулам растворителя, стабилизирующим катион за счет сольватации. Введение второй этильной группы уже не так резко увеличивает основность (всего на 0,4 ед. pK_a), в этом случае сольватация уже заметно затрудняется. Введе-

ние третьей алкильной группы (триэтиламин) вызывает уже падение основности, так как молекулам растворителя (H_2O) трудно сольватировать катион триэтиламмония из-за экранирующего влияния трех этильных групп. Если две этильные группы диэтиламина замкнуты в цикл, то аминогруппа становится более доступной для последующей сольватации, поэтому пиролидин является более сильным основанием, чем диэтиламин.

5. Реагирующие органические частицы

Активные частицы, принимающие участие в органических реакциях, могут быть нейтральными, а также положительно или отрицательно заряженными. Если мы имеем молекулу типа $R_3C \div X$, то при отщеплении от нее X возможен ряд вариантов.

1. При гетеролитическом разрыве связи X может уходить в виде положительно заряженной частицы:

$$R_3C \div X \xrightarrow{B^-} R_3C: + BX$$

Тогда образовавшаяся частица RC_3: имеет лишний электрон, следовательно, заряжена отрицательно и называется *карбанионом*.

2. При гетеролитическом разрыве связи X может также уходить в виде отрицательно заряженной частицы:

$$R_3C \div X \xrightarrow{A^+} R_3C^+ + AX$$

В этом случае у образовавшейся частицы R_3C^+ не хватает одного электрона, она заряжена положительно и называется *карбкатионом*.

3. При гомолитическом разрыве связи X отщепляется в виде радикальной частицы с неспаренным электроном:

$$R_3C \div X \xrightarrow{D^\cdot} R_3C^\cdot + DX$$

Образовавшаяся в этом случае частица $R_3C^\cdot$ имеет неспаренный электрон и называется *радикальной частицей* или *радикалом*.

Далеко не во всех случаях подразумевается, что все перечисленные выше реагирующие частицы могут быть выделены. Чаще всего их существование скорее предполагается, чем доказывается. Однако их участие в реакциях является настолько важной деталью при рассмотрении механизмов процессов, что пренебречь ими просто нельзя. К тому же следует заметить, что в наиболее принципиальных случаях частицы всех трех типов были получены в свободном состоянии.

Карбанионы и енолят-анионы

Наиболее часто в органических реакциях используются карбанионы R_3C^-, енолят-анионы $R_2C{=}CR{-}O^- \longleftrightarrow R_2C^-{-}CR{=}O$; алкоголят-анионы RO^- и фенолят-анионы $C_6H_5O^-$.

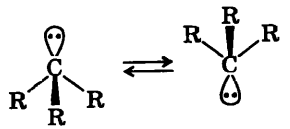
Карбанионы. Карбанионы образуются при ионизации металлоорганических соединений

$$R{-}Li \rightleftarrows R^- + Li^+$$
$$R{-}MgBr \rightleftarrows R^- + Mg^+Br$$

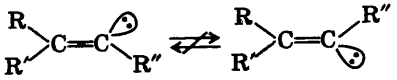
а также при действии сильных оснований на достаточно кислую связь C—H

$$R_3C{-}H + B^- \rightleftarrows R_3C^- + HB$$

В насыщенных карбанионах атом углерода сохраняет sp^3-гибридизацию, а электронная пара находится на вакантной орбитали и может легко претерпевать инверсию (см. с. 319):



Карбанионы с атомом углерода с sp^2-гибридизацией (винильные) имеют плоскую структуру и сохраняют устойчивую (*цис-* или *транс-*) конфигурацию (см. с. 178):



Чем ниже pK_a сопряженной карбаниону кислоты (СК), тем он устойчивее (см. разд. 7 этой главы).

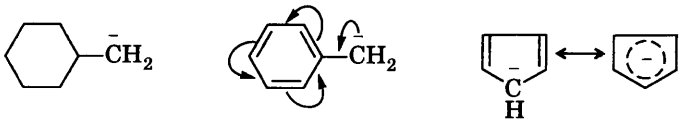
Устойчивость карбанионов определяется многими факторами, например степенью гибридизации:

Карбанион	R_3C^- (sp^3)	$H_2C{=}\bar{C}H$ (sp^2)	$HC{\equiv}C^-$ (sp)
pK_a (для СК)	40	36	25

Это связано с повышением доли *s*-характера орбитали, занимаемой электронной парой, в случае винильных и ацетиленильных карбанионов, ее более низкой энергией и, следовательно, повышением устойчивости.

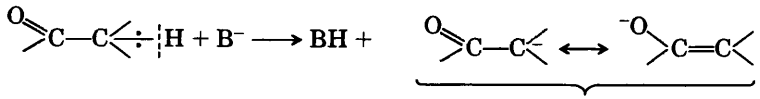
Соседние группы с отрицательным индуктивным эффектом ($-I$) также повышают устойчивость карбаниона, оттягивая электронную пару. Так, для $(CF_3)_3C^-$ $pK_a = 7$, для $N{\equiv}C^-$ $pK_a = 11$, в то время как для $(CH_3)_3C^-$ $pK_a = 45$.

Эффект сопряжения делокализует отрицательный заряд, сильно повышая устойчивость карбаниона:



$pK_a = 42$ $pK_a = 34$ $pK_a = 15$

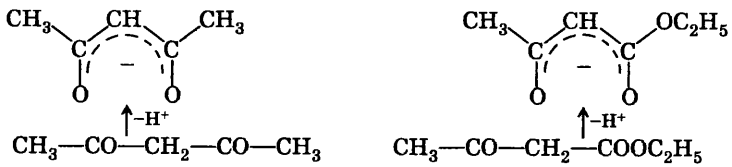
Енолят-анионы. Они образуются при действии оснований на соединения, имеющие α-водородные атомы рядом с карбонильной группой:



резонансные формы енолят-аниона

Возможность резонанса и делокализации отрицательного заряда (по существу, енолят-анион ацетона имеет структуру типа $CH_3-C(=O)-\bar{C}H_2$) значительно повышает его устойчивость: $pK_a = 20$ (для СК).

Увеличение возможностей для делокализации электронной пары еще больше повышает устойчивость енолят-анионов:

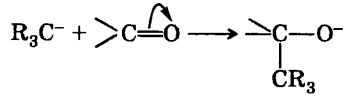


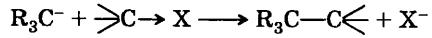
ацетилацетон ($pK_a = 9$)

ацетоуксусный эфир ($pK_a = 10$)

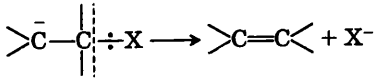
Карбанионы могут стабилизироваться (участвовать в реакциях) несколькими путями.

1. За счет нуклеофильной атаки на атом с электронным дефицитом

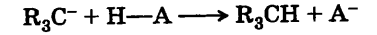




2. При β-элиминировании анионоидной частицы



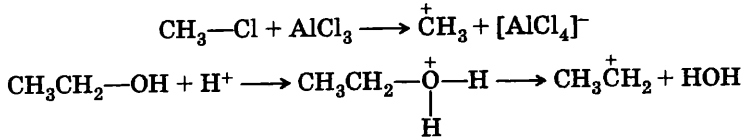
3. Вследствие отрыва протона от молекулы растворителя



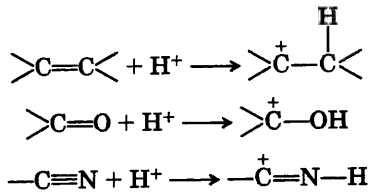
Карбкатионы

Карбкатионы образуются при прямой ионизации соединений, содержащих группу с $-I$-эффектом, в сильно полярных средах

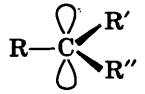
Этот процесс может заметно активироваться кислотами Льюиса или под действием протона:



Атака электрофильных частиц (обычно протона) на π-связь также приводит к образованию карбкатионов:



Строение карбкатиона соответствует стереохимически sp^2-гибридизации атома углерода, несущего положительный заряд, с вакантной p-орбиталью, т. е. он имеет плоскую структуру:

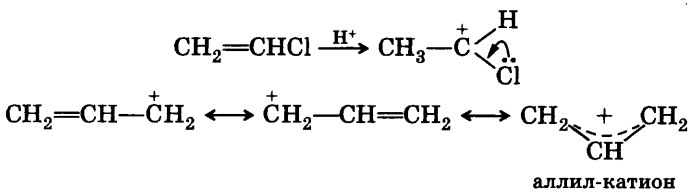


Устойчивость карбкатионов, как и карбанионов, определяется возможностью делокализации заряда: чем больше возможность делокализации, тем выше устойчивость. Это достигается,

например, за счет увеличения $+I$-эффекта заместителей при переходе от первичного к третичному карбкатиону:

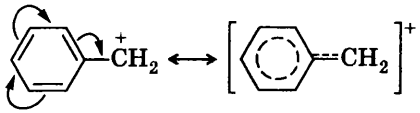
$$(CH_3)_3\overset{+}{C} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

или за счет имеющихся неподеленных пар на соседних атомах:



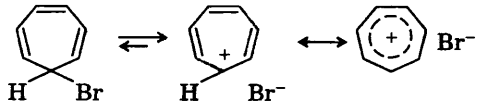
аллил-катион

Однако возможность делокализации с учетом π-электронов приводит к значительно более сильному возрастанию устойчивости:



бензил-катион

При попытках синтеза циклогептатриенилбромида (I) (тропилийбромида)



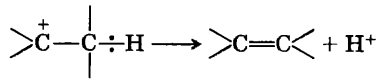
(I) (II) (III)

образующееся соединение имеет ионное строение (оно растворимо в воде с образованием ионов брома) и обладает фактически структурой (II). В структуре (II) не только имеется возможность делокализации по семи центрам; образовавшийся катион (III) является еще и квазиароматическим соединением, так как отвечает правилу Хюккеля, имеет плоскую структуру и непрерывную цепь сопряжения (см. также гл. 8). Карбкатионы могут стабилизироваться (участвовать в реакциях) несколькими путями:

1) за счет взаимодействия с нуклеофилом

$$R_3C^+ + X{-}H \longrightarrow R_3CX + H^+$$

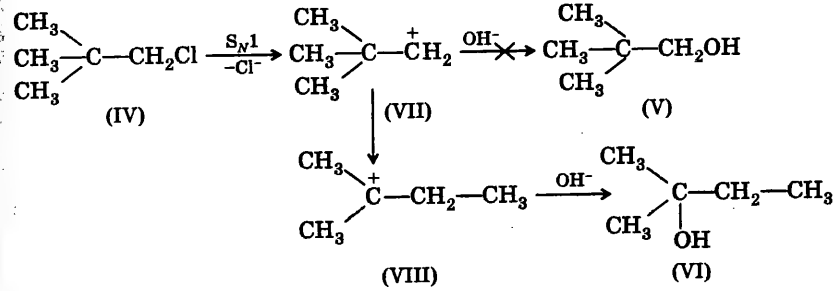
2) при β-элиминировании протона



3) за счет перегруппировки структуры; эта реакция приводит к образованию нового карбкатиона, обладающего большой устойчивостью.

Так, при гидролизе неопентила хлорида (IV) в воде (S_N1-механизм — см. с. 269) вместо ожидаемого неопентилового спирта (V) получается

рет-амиловый спирт (VI). Это объясняется тем, что образовавшийся на ервой стадии реакции карбкатион (VII) является первичным и мало ус-ойчивым и сразу перегруппировывается в более устойчивый третичный арбкатион (VIII). Разница в устойчивости карбкатионов (VII) и (VIII) на-столько велика, что даже необходимость разрыва связи углерод—углерод и миграции CH_3-группы не препятствует процессу



(IV) (VII) (V) (VIII) (VI)

Свободные радикалы

Наиболее обычными способами получения свободных радикалов являются фотолиз или термолиз. При облучении паров ацетона излучением с $\lambda = 300$ нм идет его фотолиз с образованием метильных радикалов:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3^{\cdot} + {\cdot}COCH_3 \longrightarrow CO + 2CH_3^{\cdot}$$

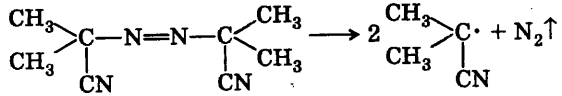
Не менее известен классический пример превращения молекулярного хлора в атомарный под действием солнечного света:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

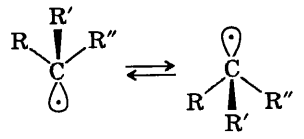
Удобным методом получения радикалов может служить и термолиз тетраэтилсвинца или других алкилметаллов:

$$Pb(C_2H_5)_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} Pb + 4CH_3CH_2^{\cdot}$$

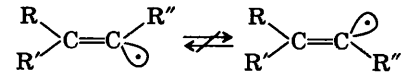
Удобно применять и распадающиеся уже при 100 °С азопроизводные, например:



Свободные радикалы имеют пирамидальное строение, для них наблюдается легкая инверсия:

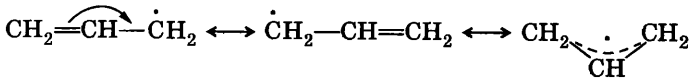


Как и в случае карбанионов, винильные радикалы сохраняют стереохимию исходной структуры:

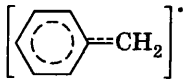


Устойчивость радикалов определяется возможностью делокализации неспаренного электрона. Чем больше такая возможность, тем выше устойчивость.

В ряду $R_3C\cdot > R_2HC\cdot > RH_2C\cdot > H_3C\cdot$ устойчивость уменьшается — третичные радикалы устойчивее первичных. Это объясняется тем, что «подача» электронов (+*I*-эффект) алкильными группами частично заполняет вакантную орбиталь, по существу приводя к делокализации. Значительно устойчивее бензильный и аллильный радикалы:

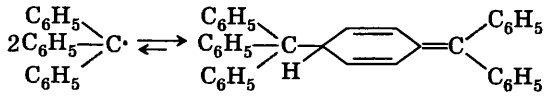


аллил-радикал

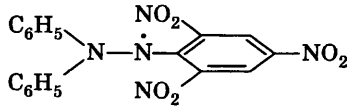


бензил-радикал

Радикал трифенилметил уже существует в свободном состоянии, находясь в равновесии со своим димером:



Радикал дифенилпикрилгидразил еще более устойчив и в обычных условиях хранится неограниченно долго:



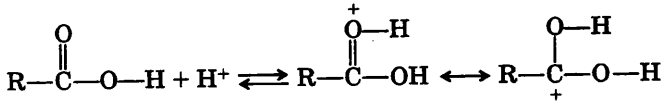
6. Понятие о механизме реакций

Исследование механизма реакций

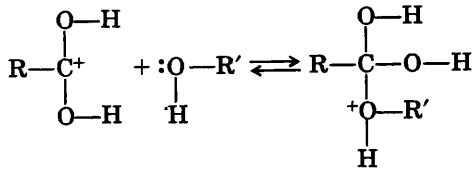
Механизм реакции описывает последовательность всех происходящих в ее процессе элементарных изменений реагирующих молекул. Это детально расчлененный путь, по которому протекает реакция. Чтобы знать механизм реакции, необходимо знать состояние реакционного комплекса на всем протяжении реакции. Должны быть известны также природа взаимодействия между реагирующими атомами, энергия системы на всем пути реакции и скорость происходящих изменений. Этот объем информации значительно больше того, что известно до настоящего времени даже о простых реакциях, поэтому задачу установления механизма реакции обычно ограничивают более простыми требованиями.

В простейшем случае механизм должен объяснять образование всех продуктов реакции, в частности должна быть объяснена стереохимия реакции (см. гл. 20). Для доказательства предложенного механизма реакции часто пользуются методом меченых атомов. В качестве примера можно рассмотреть этерификацию карбоновых кислот.

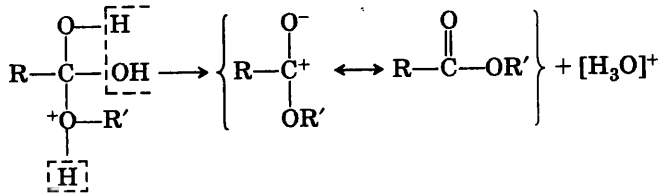
Первой стадией этерификации карбоновых кислот (как и гидролиза сложных эфиров), катализируемой кислотами, является присоединение протона к карбонильному атому кислорода:



Вслед за этим к образовавшемуся карбкатиону присоединяется за счет свободной пары электронов на атоме кислорода молекула спирта. В результате образуется новый катион с положительным зарядом на атоме кислорода:



Последний стабилизируется, отщепляя молекулу воды и протон с образованием сложного эфира карбоновой кислоты:



Этот механизм реакции удалось подтвердить, применив в катализируемой кислотами этерификации метиловый спирт с изотопом кислорода ^{18}O ($\overset{*}{O}$):

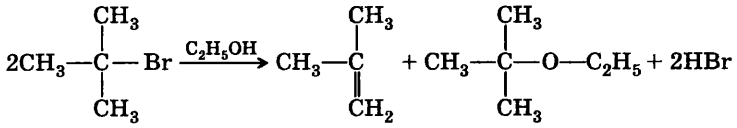
$$C_6H_5COOH + H\overset{*}{O}CH_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5CO\overset{*}{O}CH_3 + H_2O$$

Образовавшаяся молекула воды содержала атом кислорода из гидроксильной группы кислоты.

Для исследования механизмов реакций часто используются и изотопные эффекты. Связь C—D всегда прочнее связи C—H, и, сравнивая скорости реакций, идущих с разрывом связи C—H, для соединений, содержащих обычный атом водорода, отщепляющийся в реакции, или его тяжелый изотоп — дейтерий, можно сделать вывод, является ли эта стадия самой медленной (лимитирующей скорость процесса) или нет. Сравнение кинетики нитрования бензола C_6H_6 и гексадейтеробензола C_6D_6 показало, что скорости процессов не отличаются. Следовательно, разрыв связи C—H происходит на стадии, не лимитирующей скорость всего процесса (механизм этой реакции см. на с. 221).

Лучшим доказательством механизма реакции является выделение из реакционной смеси одного или нескольких промежуточных соединений. Бывает достаточно обнаружения их с помощью физических, чаще всего спектральных методов.

Однако в любом случае предполагаемое промежуточное соединение должно приводить к образованию наблюдаемых продуктов. Если это не так, то данный механизм неприемлем. Например, *трет*-бутилбромид при нагревании в присутствии этанола превращается в смесь *трет*-бутилэтилового эфира и изобутилена:

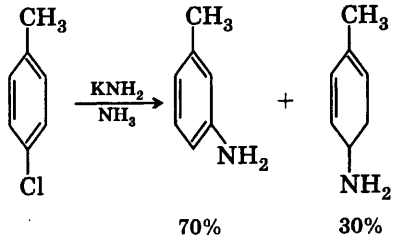


Можно предположить, что изобутилен мог образоваться из *трет*-бутилэтилового эфира при отщеплении молекулы этилового спирта или что *трет*-бутилэтиловый эфир образуется из изобутилена при присоединении молекулы спирта. Однако в условиях реакции *трет*-бутилэтиловый эфир не превращается в изобутилен (и наоборот): образование эфира и изобутилена — две независимо протекающие реакции и, следовательно, эфир не может являться промежуточным соединением при образовании олефина.

Механизм должен объяснять также влияние изменения условий реакции, например растворителя или температуры, а также влияние введения добавок катализаторов на характер продуктов и скорость реакции.

Естественно, что наиболее важную информацию о механизме дает структура образующегося соединения и сопоставление ее со структурой исходного вещества. Так, при взаимодейст-

ии *п*-хлортолуола (см. гл. 8) с амидом калия в жидком аммиаке образуется в основном не ожидаемый *п*-толуидин, а *м*-толуидин:



Из этого результата, как минимум, следует вывод, что реакция не проходит по пути прямого нуклеофильного замещения атома хлора на группу $—NH_2$.

Весьма ценные данные о механизме могут быть получены и при изучении стереохимических изменений, сопровождающих реакцию (см., например, гл. 7 и 20).

Кинетика реакции

Исследование хода реакции во времени представляет собой один из важнейших способов выяснения ее механизма. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется *химической кинетикой.*

Скорость гомогенных реакций зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов. Задачи кинетики состоят в выяснении роли этих факторов и в установлении механизма реакций.

Основной характеристикой в химической кинетике является скорость реакции, определяемая количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

В общем случае скорость реакции меняется с течением времени, и поэтому правильно определять ее как производную от концентрации реагирующего вещества по времени (при постоянном объеме системы):

$$v = \frac{dc}{d\tau}, \qquad (1)$$

где v — скорость реакции, моль/(л · мин); c — концентрация реагирующего вещества, моль/л; τ — время.

С течением времени концентрация реагирующих веществ уменьшается, поэтому перед производной ставят знак «−», так как скорость реак-

ции есть величина положительная. Если выразить скорость через концентрацию одного из продуктов реакции, то

$$v = -\frac{dx}{d\tau},$$

где x — концентрация продукта реакции.

Скорость химической реакции по закону действующих масс пропорциональна концентрации реагирующего вещества в данный момент времени. Так, например, для процесса A ⟶ B скорость реакции может быть выражена следующим кинетическим уравнением:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A, \qquad (2)$$

где c_A — концентрация вещества A в данный момент; k — константа скорости реакции, т. е. скорость, отнесенная к концентрации, равной единице.

При взаимодействии одновременно двух или более веществ, например A + B ⟶ E, скорость реакции можно выразить через производную от c_A или от c_B. Однако следует иметь в виду, что, если реагирующие вещества имеют различные стехиометрические коэффициенты, выбор производной может повлиять на величину константы скорости. Так, для реакции A + 2B ⟶ E скорость может быть выражена через концентрации реагирующих веществ двумя способами:

$$v_A = -\frac{dc_A}{d\tau} \qquad (3)$$

или

$$v_B = -\frac{dc_B}{d\tau}. \qquad (4)$$

Но из стехиометрического уравнения следует, что на один моль прореагировавшего вещества A приходится два моля прореагировавшего вещества B. Поэтому скорости, записанные уравнениями (3) и (4), не равны друг другу; скорость, определенная по изменению c_A, вдвое меньше, чем скорость, найденная по изменению c_B:

$$-2\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} \qquad (5)$$

или, используя уравнение (2), $2k_A = k_B$.

В зависимости от числа реагирующих молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции, различают *мономолекулярные* (одномолекулярные), *бимолекулярные* реакции и т. д. Таким образом, если в стехиометрическом уравнении реакции в левой части приведена только одна молекула вещества, то реакция называется мономолекулярной: A ⟶ B.

Реакциями такого рода являются всевозможные процессы распада молекулы на более простые составные части, например:

$$CH_3—CH_2—OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Если в левой части стехиометрического уравнения реакции приведены две молекулы, например 2A ⟶ B или A + B ⟶ E, то такая реакция называется бимолекулярной, например:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH$$

Во всех случаях число молекул образующихся продуктов реакции не имеет значения, так как молекулярность определяется только стехиометрическим числом молекул реагирующих веществ.

Очень важной характеристикой процесса является *порядок реакции*. Порядок реакции определяется экспериментально из кинетического уравнения реакции и равен сумме показателей степеней при концентрациях в этом уравнении. Реакции могут быть нулевого, первого, второго и третьего (не выше), а также дробного порядка. Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через какие-то промежуточные стадии. В реакциях нулевого порядка скорость реакции постоянна во времени (v = const).

Порядок и молекулярность реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением. В подавляющем большинстве случаев молекулярность и порядок не совпадают. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции описывает процесс в целом и не отражает истинного механизма реакции, протекающей, как правило, через ряд последовательных стадий.

Чтобы установить зависимость между концентрациями реагентов и скоростью реакции, проводят экспериментальные измерения при постоянной температуре. Рассмотрим в качестве примера реакцию гидролиза этилбромида под действием гидроксида натрия:

$$C_2H_5Br + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaBr$$

Можно провести реакцию при очень большом избытке C_2H_5Br (в этом случае изменением его концентрации пренебрегают) с изменением концентрации NaOH. В этом случае при увеличении c_{NaOH} вдвое скорость образования NaBr увеличивается тоже вдвое, при увеличении концентрации NaOH втрое скорость тоже увеличивается втрое и т. д. Следовательно, скорость реакции пропорциональна концентрации NaOH:

$$v_1 = \frac{d[NaBr]}{d\tau} = k_1[NaOH].$$

Так как в выражение для скорости реакции концентрация NaOH входит в первой степени, то считают, что реакция первого порядка относительно NaOH.

Проводя реакцию в большом избытке NaOH, но меняя концентрацию C_2H_5Br, находим, что скорость образования NaBr также пропорциональна концентрации C_2H_5Br:

$$v_2 = \frac{d[NaBr]}{d\tau} = k_2[C_2H_5Br].$$

Следовательно, эта реакция и относительно C_2H_5Br также первого порядка.

Общая скорость реакции пропорциональна изменению концентрации как NaOH, так и C_2H_5Br: $v = k[NaOH][C_2H_5Br]$.

Общим порядком реакции является сумма парциальных порядков реакции по отношению ко всем реагентам. В данном случае общий порядок реакции равен 2, так как парциальные порядки по NaOH и C_2H_5Br равны 1.

Энергетика реакции. Теория химической кинетики

В основе теории химической кинетики лежит представление о так называемых активных молекулах. В химической кинетике для теоретического расчета констант скорости используются два метода: метод соударений и метод переходного состояния. Оба метода друг другу не противоречат, а представляют собой лишь разные способы теоретического обоснования одного и того же явления.

Метод соударений. Рассмотрим сущность теории активных соударений. Для бимолекулярных реакций кинетическое уравнение имеет вид

$$v = kc_1c_2.$$

Это соотношение оправдано кинетическими представлениями, по которым для начала реакции необходимо столкновение реагирующих молекул. Число столкновений пропорционально концентрации веществ, соответственно с ростом числа столкновений растет и скорость реакции.

Однако химическая реакция всегда протекает со значительно меньшей скоростью, чем это соответствует теоретически возможному числу столкновений молекул. Например, при разложении HI в определенных условиях возможно $2 \cdot 10^{17}$ столкновений молекул в секунду, но лишь одно из них приводит к образованию H_2 и I_2. Кроме того, для ряда реакций замечено, что при обычной температуре реагенты могут находиться в соприкосновении без взаимодействия неопределенно долгое время. И наконец, число соударений пропорционально квадратному корню из температуры, а скорость реакции растет несравненно быстрее.

Все эти факты находят объяснение в теории активации. В ее основе лежит предположение, что реагируют лишь те молекулы, энергия которых не ниже некоторого предела E, называемого *энергией активации*. Такое утверждение понятно, так как реакции должно предшествовать ослабление или разрушение химических связей в реагирующих молекулах, на что требуется затрата энергии. Энергия активации определяется природой реагирующих веществ. На рис. 23 изображена энергетическая кривая реакции (по оси ординат отложена свободная энергия рассматриваемой системы молекул, а по оси абсцисс — ход реакции)[1].

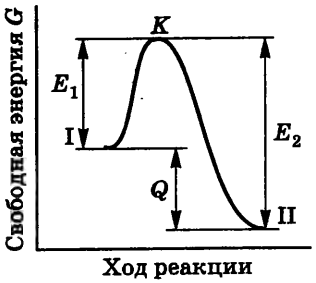


Рис. 23. Изменение энергии в ходе экзотермической реакции

Если прямая реакция (переход из состояния I в состояние II) является экзотермической, то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ. Система в результате реакции перешла на более низкий энергетический уровень. Разность уровней I и II равна тепловому эффекту реакции Q.

Уровень K определяет тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию. Разность между уровнем K и уровнем I представляет собой энергию активации E_1 прямой реакции, а разность между уровнями K и II — энергию активации E_2 обратной реакции. Таким образом, на пути из исходного состояния в конечное система должна перейти через своего рода энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое соединение. Число их, согласно закону распределения Максвелла — Больцмана, тем больше, чем меньше величина энергетического барьера, т. е. энергия активации.

Основным источником активации является большая кинетическая энергия молекул. При столкновении движущихся молекул энергия между ними может перераспределяться, что вызывает появление молекул с энергией, большей E. Чем выше температура, тем больше скорость молекул и их кинетическая энергия, тем больше число эффективных столкновений. Молекулы или атомы могут переходить в возбужденное (активированное) состояние также в результате поглощения световой энергии, радиации и т. д.

Метод переходного состояния. Имеется и другой подход к теории скоростей реакций, который значительно удобнее при рассмотрении реакций в растворах. И в этом случае исходным является положение, по которому частицы, чтобы прореагировать, должны преодолеть некоторый энергетический барьер. При этом подходе исключается особое рассмотрение столкновений и, таким образом, энергетический барьер фор-

[1] Под ходом реакции, или, как часто называют, координатой реакции, подразумевают течение процесса превращения исходных веществ в продукты реакции. Каждой точке оси абсцисс соответствует определенная стадия превращения всех реагирующих компонентов.

мально не связан с вероятностью успешного столкновения. Вместо этого считают, что энергия активации определяет положение равновесия между исходными веществами и продуктами реакции.

Рассмотрим схематически механизм взаимодействия двух частиц в реакции

$$A + BC \longrightarrow AB + C$$

При достаточном сближении атома A с молекулой BC начинает ослабевать связь между атомами B и C в молекуле BC и одновременно начинает формироваться связь A—B. Образуется так называемый *активированный* (активный) *комплекс* A···B···C, в котором вследствие взаимного влияния частиц и ослабления валентных связей атом B в равной степени принадлежит атомам A и C. По мере уменьшения расстояния между частицами A и B это влияние растет и в конечном счете приводит к разрыву старых и образованию новых связей, т. е. AB + C. Знание структуры переходного комплекса крайне важно для вычисления скорости любой реакции.

Постулат Хеммонда. Определение правильной структуры и геометрии молекул в переходном состоянии играет исключительно важную роль при определении механизма реакции. Важное положение в этой области было сформулировано Хеммондом. Постулат Хеммонда гласит: «Малым изменениям энергии соответствуют малые изменения в структуре и наоборот». Следовательно, если энергия переходного состояния ближе к энергии исходной молекулы, то и структура переходного состояния ближе к структуре исходной молекулы, чем к структуре конечного продукта.

Рис. 24. Энергетическая диаграмма реакции в теории переходного состояния

Не следует отождествлять активированный комплекс с промежуточными химическими соединениями. Активированный комплекс является лишь переходным состоянием реагирующих частиц в момент соударения. Время его существования ничтожно, оно короче времени соударения; конфигурация переходного комплекса соответствует максимуму потенциальной энергии (неустойчивость системы). Промежуточным соединениям, наоборот, соответствует минимум на энергетической кривой (см., например, с. 225).

Образование активированного комплекса в каждой реакции требует определенной энергии активации, распад же его происходит самопроизвольно.

Энергетическая диаграмма реакции в этом случае (рис. 24) по виду почти идентична диаграмме, уже упомянутой в теории столкновений (см. рис. 23). Активированному комплексу соответствует точка, в которой происходит переход от ветви диаграммы исходных веществ к ветви продуктов реакции; очень часто активированный комплекс называют *переходным состоянием*.

Кинетически и термодинамически контролируемые реакции

При возможности образования из исходной молекулы A двух (или более) различных веществ B и C соотношение образующихся количеств B и C играет важную роль в понимании механизма процесса. Однако нужно выделить две альтернативные возможности для таких процессов.

1. Процессы $A \longrightarrow B$ и $A \longrightarrow C$ необратимы, и процесс $B \rightleftarrows C$ также не реализуется. Тогда соотношение B и C определяется только разностью энергий переходных состояний E'_B и E'_C, т. е. соотношение продуктов реакции определяется скоростями их образования. Такого рода процессы подчиняются кинетическому контролю.

2. Если же хотя бы один из трех процессов $A \longrightarrow B$, $A \longrightarrow C$ или $B \longrightarrow C$ обратим, то соотношение B и C определяется энергетическими уровнями конечных продуктов E_B и E_C. Следовательно, процесс подчиняется термодинамическому контролю.

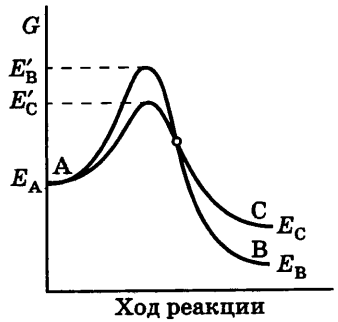


Рис. 25. Ход энергетических кривых процессов $A \longrightarrow B$ и $A \longrightarrow C$ при условии $B \rightleftarrows C$

Недооценка этих факторов приводила и приводит ко многим серьезным ошибкам. Так, при алкилировании по Фриделю — Крафтсу толуола бензилхлоридом (см. гл. 8) в условиях кинетического контроля (через 0,01 с) образуются преимущественно *о*- и *п*-изомеры, но уже через 20 с количество термодинамически более устойчивого *м*-изомера превышает 50%. Здесь в присутствии кислоты Льюиса возможно превращение *о*- и *п*-изомеров в *м*-изомер. На рис. 25 приведен процесс превращения A в B и C; причем $B \rightleftarrows C$. В условиях кинетического контроля будет образовываться преимущественно вещество C, а в условиях термодинамического контроля (увеличение времени реакции, повышение температуры, добавка катализаторов, способствующих обратимости процесса, и т. п.), наоборот, — вещество B.

Роль растворителей в реакциях

Природа растворителя может оказывать решающее влияние не только на скорость реакции, но и на ее тип, направление или стереохимию. Это влияние обусловлено многими фак-

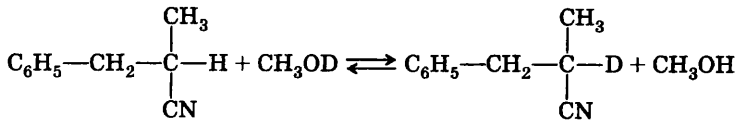
торами: а) химическими свойствами растворителя, б) его растворяющей способностью и в) его физическими свойствами. Невозможно кратко обсудить все аспекты этой проблемы, с которыми можно ознакомиться в литературе[1]. Здесь мы рассмотрим только несколько наиболее наглядных примеров.

Так, реакция нуклеофильного замещения (S_N2) (см. с. 268)

$$CH_3I + Cl^- \longrightarrow CH_3Cl + I^-$$

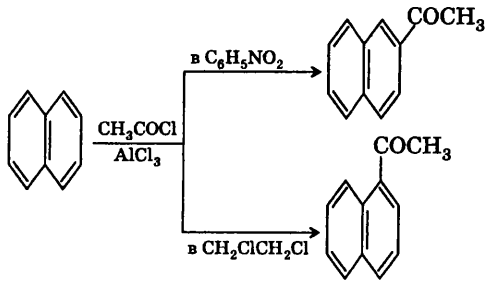
ускоряется в 10^6 раз, если взятый в качестве растворителя метанол заменить диметилацетамидом. Это обусловлено тем, что диполярный апротонный растворитель — диметилацетамид практически не сольватирует анион хлора, резко увеличивая его способность к нуклеофильной атаке.

По той же причине скорость дейтерообмена в реакции

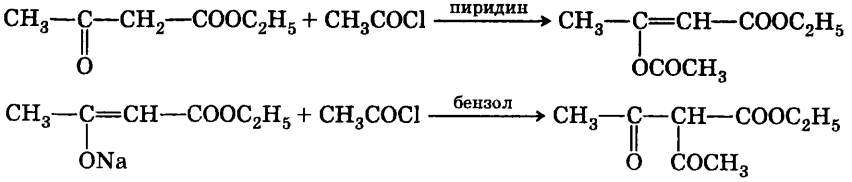


возрастает в 10^6 раз при замене 90% дейтерометанола (растворитель) на диметилсульфоксид.

Ацетилирование нафталина в условиях Фриделя — Крафтса в нитробензоле дает преимущественно 2-ацетилнафталин (75%), а в дихлорэтане — 1-ацетилнафталин (90%).



Ацилирование ацетоуксусного эфира хлористым ацетилом в пиридине или диметиланилине приводит к О-производному, а обработка его Na-енолята хлористым ацетилом в бензоле дает С-производное (см. с. 425):



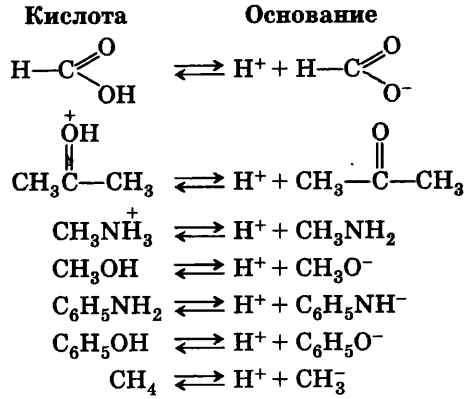
[1] См.: *Матье Ж., Панико Р.* Курс теоретических основ органической химии. М., Мир, 1975. Гл. 20; *Райхард Х.* Растворители в органической химии. М., Химия, 1973.

7. Кислотность и основность. Принцип ЖМКО

Кислотность и основность. В органической химии кислотой принято называть вещество, диссоциирующее с образованием протона (H^+), а основанием — вещество, связывающее протон в малодиссоциирующую молекулу. Существует несколько подходов к определению понятий «кислота» и «основание». Так, по Бренстеду, любое вещество может рассматриваться как потенциальная кислота, с отщеплением протона превращающаяся в сопряженное данной кислоте основание:

$$\text{Кислота} \rightleftarrows H^+ + \text{Основание}$$

Точно так же любое вещество может рассматриваться и как основание, после присоединения протона превращающееся в сопряженную данному основанию кислоту. Например:



Для диссоциации слабых электролитов в разбавленных водных растворах мерой кислотности является положение равновесия в реакции

$$XH \rightleftarrows H^+ + X^-$$

Константа равновесия (диссоциации) для этой реакции $K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$. Эта величина, как правило, много меньше единицы (даже для CH_3COOH $K_a = 1{,}76 \cdot 10^{-5} = 10^{-4{,}7}$). Для большего удобства вводят понятие $pK_a = -\lg K_a$. Чем меньше pK_a, тем больше кислотность соединения по Бренстеду. Так, у метана $pK_a = 40$, у метанола 16, у воды 14, у фенола 9,8, у уксусной кислоты 4,7, у соляной кислоты меньше 1.

Основность соединений оценивают по величине pK_a сопряженных с ними кислот. Например, для метиламина CH_3NH_2 оценивают pK_a сопряженной с ним кислоты:

$$CH_3\overset{+}{N}H_3 \rightleftarrows CH_3NH_2 + H^+$$

Чем больше pK_a сопряженной кислоты, тем больше основность соединения. Для оценки основности иногда используют и величину pK_b:

$$pK_b = pK_{HOH} - pK_a,$$

где $pK_{HOH} = 14$. Тогда если pK_a уксусной кислоты равен 4,7, то pK_b — основность сопряженного основания (ацетат-иона) — равен $14 - 4{,}7 = 9{,}3$.

Многие соединения с этих позиций являются амфотерными:

$$\text{Кислоты} \xleftarrow{+H^+} \text{Амфотерные соединения} \xrightarrow{-H^+} \text{Основания}$$

$$H_3O^+ \longleftarrow H{-}O{-}H \longrightarrow HO^-$$

ион оксония — гидроксид-ион

$$NH_4^+ \longleftarrow NH_3 \longrightarrow H_2N^-$$

ион аммония — амид-ион

Довольно часто в органической химии используется понятие «кислота Льюиса». В соответствии с этим более общим понятием кислотами являются также и соединения, не имеющие собственных протонов, способных к отщеплению при диссоциации, но стремящихся дополнить свою электронную оболочку парой электронов, т. е. «связать» анион или нуклеофильную частицу:

$$AlBr_3 + Br^- \rightleftarrows [AlBr_4]^-$$

$$ZnCl_2 + Cl^- \rightleftarrows [ZnCl_3]^-$$

$$BF_3 + :O(R)(R) \rightleftarrows F_3B^-:\overset{+}{O}(R)(R)$$

Следовательно, кислоты Льюиса являются потенциальными донорами электрофильных частиц, так как генерируют их при связывании нуклеофилов. Наоборот, основания Льюиса являются донорами электронной пары. В приведенных выше схемах кислоты Льюиса ($AlBr_3$, $ZnCl_2$, BF_3) реагируют с основаниями Льюиса (Br^-, Cl^-, R_2O:).

В табл. 6 приведены значения pK_a для ряда органических соединений в воде. Следует заметить, что кислотность и основность сильно зависят от растворителя. Обычно в растворителе, кислотность которого выше кислотности воды, сила кислот уменьшается, а сила оснований возрастает. В растворителе с более высокой по сравнению с водой основностью сила кислот возрастает, а сила оснований уменьшается.

Таблица 6. **Значение pK_a некоторых органических соединений**[1]

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
Хлорная	< 0 Сильные кислоты	Уксусная	4,7
Азотная		Лимонная (2)	4,7
Соляная		Пиридиний-катион	5,2
Серная (1)		Лимонная (3)	5,4
Бензолсульфокислота		Сероводородная (1)	7,2
Тринитрометан		Борная (1)	9,2
Пикриновая	0,4	Аммоний-ион	9,2
Трихлоруксусная	0,7	Фенол	9,9
Щавелевая (1)	1,2	Нитрометан	11,0
Сернистая (1)	1,8	Этилмеркаптан	12,0
Фосфорная (1)	2,1	Вода	15,5
Хлоруксусная	2,9	Этиловый спирт	16
Лимонная (1)	3,0	Ацетон	20
Азотистая	3,3	Ацетилен	25
Муравьиная	3,7	Анилин	27
Щавелевая (2)	4,2	Аммиак	30
Бензойная	4,2	Толуол	~ 35
		Метан	~ 40

[1] Подробные данные приведены в кн.: *Установление* структуры органических соединений физическими и химическими методами / Под ред. А. Вайсбергера. М., Химия, 1967.

Принцип ЖМКО (принцип Пирсона). Пирсон конкретизировал понятие характера льюисовских кислот и оснований, введя представление о мягких и жестких кислотах и основаниях (ЖМКО).

Жесткие кислоты — кислоты Льюиса с низкой энергией свободной граничной орбитали. У них высокая электроотрицательность и низкая поляризуемость; размер атома, несущего заряд, мал, а положительный заряд велик (типичные примеры H^+, Li^+).

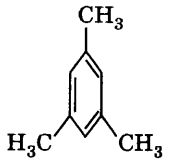
Мягкие кислоты — кислоты Льюиса с высокой энергией свободной граничной орбитали. У них высокая поляризуемость и низкая электроотрицательность, размер акцепторно-

го атома большой, положительный заряд мал или вообще отсутствует, на акцепторном атоме есть неподеленные пары электронов (типичные примеры I^+, RS^+).

Жесткие основания — основания Льюиса, граничная орбиталь которых имеет низкую энергию. У них малая поляризуемость и атом, несущий заряд, обладает высокой электроотрицательностью (типичные примеры HO^-, F^-).

Мягкие основания — основания Льюиса, граничная орбиталь которых имеет высокую энергию. У них высокая поляризуемость и низкая электроотрицательность (типичные примеры I^-, RS^-). Более полную классификацию см. в табл. 7.

Таблица 7. **Классификация кислот и оснований по Пирсону**

Кислоты		Основания	
жесткие (ЖК)	мягкие (МК)	жесткие (ЖО)	мягкие (МО)
H^+, Na^+, K^+, Li^+, Ca^+, Mg^+, $R\overset{+}{C}O$, $RS\overset{+}{O}_2$	Ag^+, Cu^+, RS^+, I^+, Br^+, OH^+, $(CN)_2C{=}C(CN)_2$	HO^-, RO^-, F^-, Cl^-, RCO_2^-, NO_3^-, NH_3, $\bar{N}R_2$	RS^-, I^-, R_3C^-, H^-, $R_2C{=}CR_2$, 
R_3C^+; $C_6H_5^+$ (промежуточные)			

Исходя из общего принципа, что взаимодействие между орбиталями с близкими энергиями всегда эффективнее, следует, что жесткие кислоты будут связываться с жесткими основаниями, а мягкие основания — с мягкими кислотами (принцип Пирсона, или принцип ЖМКО).

Следует подчеркнуть, что понятие жесткость кислоты или основания не всегда совпадает с понятием сила кислоты или основания (табл. 8).

Таблица 8. **Сравнительные характеристики типичных кислот и оснований по Пирсону и Льюису**

Кислота	ЖК	МК	Основание	ЖО	МО
Слабая Сильная	Li^+ H^+	Ag^+ HO^+	Слабое Сильное	$RCOO^-$ RO^-	RS^- R_3C^-

ГЛАВА **3**

Физико-химические методы исследования органических соединений

Одной из основных задач органической химии является направленный синтез конкретных соединений, однако большое значение имеет и другая задача — установление структуры неизвестных (природных или синтезированных) веществ.

Наряду с классическими химическими методами — деструкция, установление наличия тех или иных функциональных групп, встречный синтез и др. — в последние годы все большее значение приобретают физико-химические методы исследования. В этой главе кратко рассматриваются основные методы физико-химического исследования органических соединений.

1. Оптическая спектроскопия

Общие положения оптической спектроскопии. Излучение и вещество

При действии электромагнитного излучения на любую молекулу в зависимости от его энергии происходит то или иное взаимодействие вещества и излучения. Исследование этого взаимодействия и является предметом спектроскопии[1].

УФ- и ИК-спектроскопия охватывают лишь небольшую часть спектра энергий электромагнитных волн (табл. 9).

[1] См.: *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., Изд-во МГУ, 1979.

			ний	ния, эВ
10^{-3}	10^{3}	Радиоспектроскопия	Спинов ядер и электронов	10^{-6}
			Атомов в кристаллической решетке	10^{-3}
10^{3}	10^{-3}	ИК-спектроскопия	Атомов в молекулах из-за колебаний	10^{-1}
10^{5}	10^{-5}	Спектроскопия в видимой области	Валентных электронов	10
10^{6}	10^{-6}	УФ-спектроскопия и ФЭС		
10^{6}—10^{7}	10^{-6}—10^{-7}	Масс-спектрометрия	Образование ионов и разрывы связей	10—10^{2}
10^{9}	10^{-9}	Рентгеноструктурный анализ	Электронов внутренних оболочек	10^{5}
10^{10}	10^{-10}	Ядерные реакции под действием γ-излучения	Ядер	10^{7}

Типы изменений в молекуле зависят от энергии излучения, или, что то же самое, от его длины волны, так как энергия излучения и длина волны связаны известным соотношением

$$E = h\bar{\nu}; \qquad \bar{\nu} = \frac{c}{\lambda}; \qquad E = \frac{hc}{\lambda},$$

где E — энергия; h — постоянная Планка; c — скорость света; $\bar{\nu}$ — частота колебания, c^{-1}; λ — длина волны, см.

Часто (например, в ИК-спектроскопии) вместо длины волны применяют обратную ей величину $\nu = 1/\lambda$, имеющую размерность [$см^{-1}$] и называемую *волновым числом*. Тогда приведенное соотношение будет иметь вид

$$E = hc\nu.$$

орбиту (УФ-область) или возбуждение колебаний конкретного атома в конкретной молекуле (ИК-область), — энергия, необходимая для этого, строго определенна и всегда постоянна.

Из рис. 26 видно, что в области электронных переходов ($E_1 \rightarrow E_2$) электрон, возбуждаясь падающим излучением, переходит с орбиты E_1 на возбужденную орбиту E_2. При таком переходе энергия кванта $h\nu$ должна быть порядка нескольких электронвольт. При меньшей энергии переход электрона на возбужденную орбиту E_2 не реализуется и осуществляются лишь переходы электронов на колебательные уровни E_2' (при собственной энергии порядка 10^{-1} эВ) или на вращательные уровни (при энергии порядка 10^{-2} эВ). ИК-спектроскопия, занимающаяся исследованием органических соединений, изучает лишь область от 500 до 5000 $см^{-1}$ при энергии падающего излучения в несколько десятых электронвольта (эВ). Применяемые для исследования органических соединений УФ-спектрометры обыч-

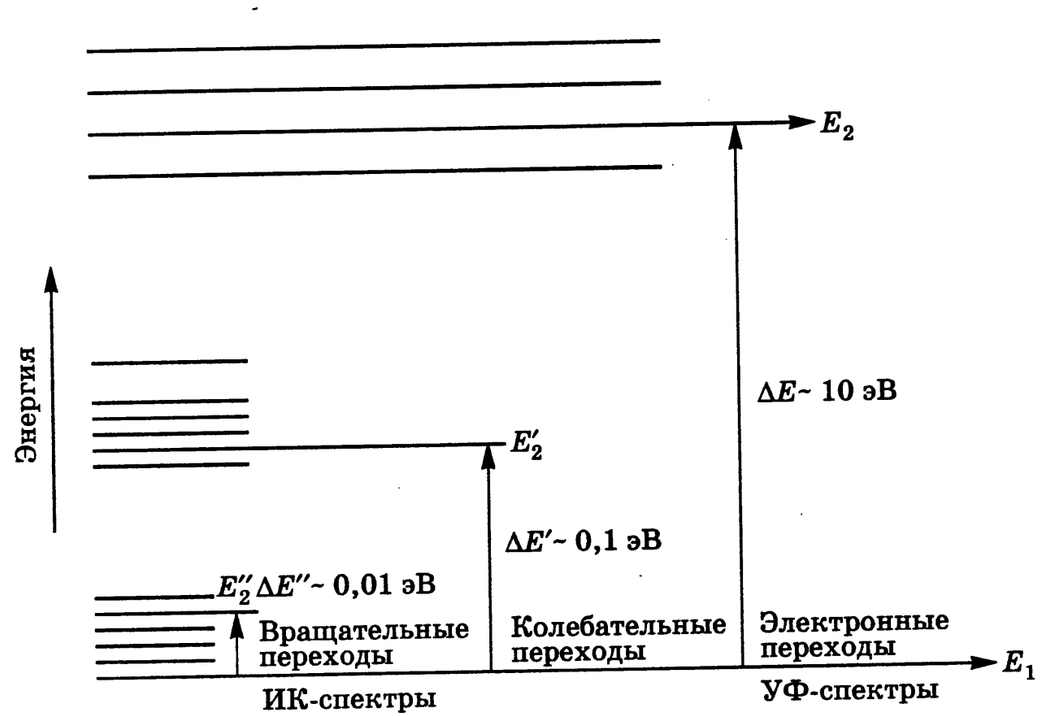


Рис. 26. Электронные, колебательные и вращательные переходы при взаимодействии вещества и энергии

Как правило, в УФ-спектроскопии применяется в качестве единицы длины волны нанометр (нм): 1 нм = 10^{-7} см или 10^{-9} м.

В ИК-спектроскопии полоса поглощения характеризуется лишь положением в спектре (в $см^{-1}$), а интенсивность полосы поглощения указывается, как правило, лишь приближенно (интенсивная, средней интенсивности, слабой интенсивности). В УФ-спектроскопии полоса поглощения характеризуется двумя точными параметрами: положением линии поглощения (в нм) и ее интенсивностью (в единицах ε, lg ε или D).

Аппаратура. Спектры поглощения измеряют с помощью спектрофотометра, принципиальная схема которого изображена на рис. 27.

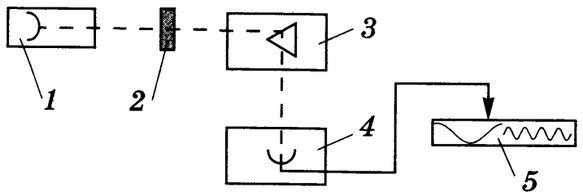


Рис. 27. Принципиальная схема спектрофотометра:
1 — источник излучения; *2* — кювета с веществом; *3* — монохроматор; *4* — регистрирующее устройство; *5* — самописец

Излучение, генерируемое источником *1*, проходит через кювету с веществом *2* и попадает в монохроматор *3*. Монохроматор состоит из системы зеркал и призмы или дифракционной решетки, которая подает на выходную щель монохроматора излучение с определенной длиной волны. Этот пучок попадает затем в регистрирующее устройство *4*, в котором преобразовывается в электрический сигнал и записывается на самописце *5* на калиброванную бумагу.

Для работы в инфракрасной области спектра призма, материалы кювет, а также вся оптическая система ИК-спектрофотометра изготовляются из кристаллов NaCl, KBr или LiF. Эти материалы прозрачны для инфракрасного излучения.

Для работы в ультрафиолетовой области спектра призма, кюветы для вещества и вся оптика изготовляются из специального кварцевого стекла.

Для работы в видимой области призма и оптика выполняются из обычного стекла или из кварца.

Законы поглощения света. В основе всей оптической спектроскопии лежат общие законы, дающие соотношение между величиной поглощения и количеством поглощаемого вещества.

$$I = I_0 e^{-kd},$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность прошедшего излучения; d — толщина поглощающего слоя; k — коэффициент поглощения, который зависит от длины волны и является индивидуальной характеристикой вещества.

Обычно пользуются логарифмической формой записи:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 d,$$

где $k_1 = 0{,}434k$ (0,434 — коэффициент пересчета при переходе от натуральных логарифмов к десятичным), а поглощающая способность вещества (или оптическая плотность D) пропорциональна толщине поглощающего слоя d. Закону Ламберта подчиняются все вещества.

Закон Бера выражает связь между поглощающей способностью и концентрацией поглощающего вещества в растворе:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd};\ D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_1 cd;\ \varepsilon_1 = 0{,}434\varepsilon,$$

где ε и ε_1 — коэффициенты поглощения, характеризующие вещество, они зависят от длины волны и не зависят от концентрации; $k = \varepsilon c$, а $k_1 = \varepsilon_1 c$; c — концентрация вещества в растворе.

В отличие от закона Ламберта закон Бера не имеет столь универсального значения. Отклонения от закона Бера встречаются часто и связаны с поведением вещества в растворе. Они объясняются межмолекулярным взаимодействием в растворе, сила которого изменяется с концентрацией.

Интенсивность в спектрах поглощения. Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т. е. выражаются с помощью двух переменных величин — интенсивности и длины волны. О способе выражения длины волны говорилось выше.

Интенсивность чаще всего выражается:

1) поглощением (в %) для ИК-спектров:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} 100;$$

2) оптической плотностью для УФ- и видимых спектров:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}.$$

$$D = \varepsilon cd;\ \varepsilon = \frac{D}{cd}.$$

В этом случае интенсивность может быть отложена по оси ординат как ε или как lg ε. Логарифмической формой часто пользуются при изображении УФ-спектров, где интенсивность поглощения для одного вещества может изменяться на несколько порядков. Следует отметить, что внешний вид спектра меняется в зависимости от способа выражения интенсивности (рис. 28).

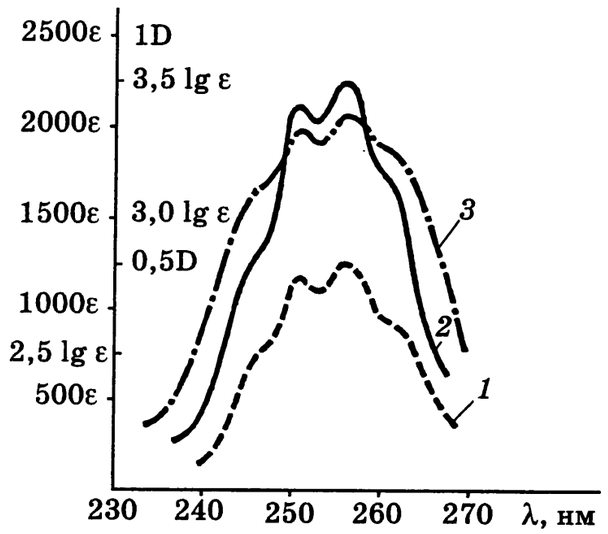


Рис. 28. УФ-спектр пиридина (в C_2H_5OH) при разных способах выражения интенсивности:
1 — в шкале D; *2* — в шкале ε; *3* — в шкале lg ε

Инфракрасная спектроскопия

Основные вопросы, которые могут быть решены с помощью ИК-спектроскопии, следующие.

1. Исследование строения соединений — наличия разнообразных функциональных групп или даже более сложных фрагментов молекулы.

2. Установление идентичности соединений.

3. Контроль за ходом реакций.

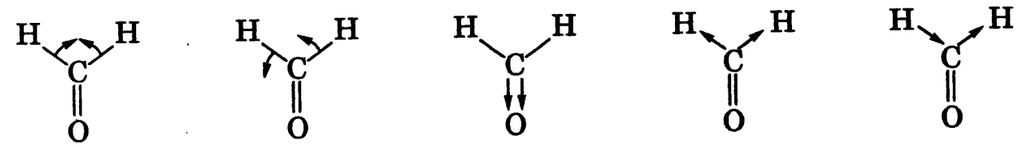
4. Изучение внутримолекулярных или межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим в упрощенном виде, что происходит при прохождении излучения с энергией в десятые эВ и соответственно с диапазоном ν от 500 до 5000 $см^{-1}$ через пары формальдегида.

Если волновое число проходящего через вещество излучения медленно изменяется от 500 до 5000 $см^{-1}$, то энергия такого излучения медленно возрастает, так как уменьшается длина волны. Поток падающего излучения будет беспрепятственно проходить через вещество, пока энергия его не будет точно соответствовать по величине энергии, способной вызвать изменение валентных углов между атомами водорода в молекуле. Такого типа колебания атомов носят название *деформационных колебаний* (δ) и бывают *симметричными* (δ_s) и *антисимметричными* (δ_{as}). Это происходит в области энергий, соответствующих волновому числу 1500 $см^{-1}$. В этот момент энергия проходящего излучения расходуется на возбуждение колебаний и интенсивность прошедшего потока энергии резко падает (происходит поглощение).

При дальнейшем возрастании энергии излучения наступает момент, когда она точно соответствует энергии, вызывающей изменение длины двойной связи C=O (1745 $см^{-1}$). Такого типа колебания называются *валентными* (ν).

И наконец, при достаточном возрастании энергии в области около 2800 $см^{-1}$ начинает изменяться длина C—H-связей — *валентные симметричные* и *валентные антисимметричные* колебания C—H:



Измеряя изменение интенсивности проходящего через вещество потока излучения, мы получаем ИК-спектр.

Чрезвычайно важно, что поглощение для каждой функциональной группы лежит в сравнительно узкой области и что оно в пределах этой узкой области зависит только от ближайшего окружения данной функциональной группы.

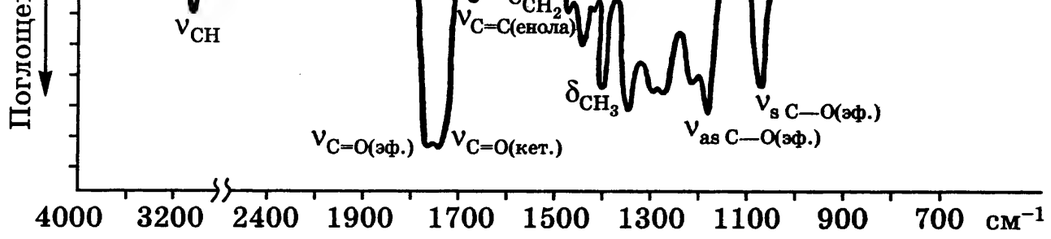
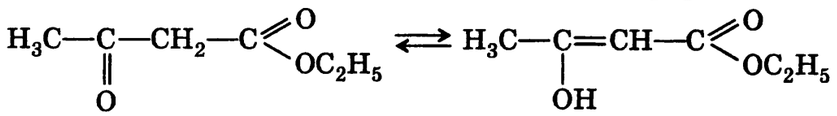


Рис. 29. ИК-спектр ацетоуксусного эфира



На рис. 29 и 30 приведены ИК-спектры метилэтилкетона и ацетоуксусного эфира. Важнейшие пики отнесены к колебаниям имеющихся в молекулах функциональных групп.

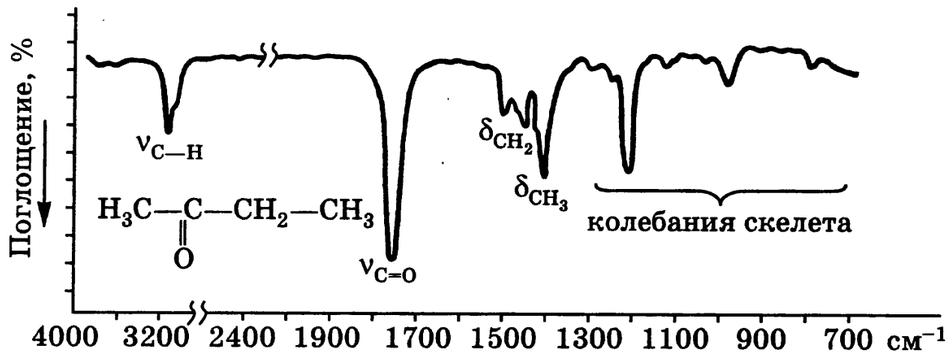


Рис. 30. ИК-спектр метилэтилкетона

Характеристические частоты. Экспериментальные исследования колебательных спектров большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что в их спектрах имеется некоторое число общих или мало отличающихся частот. Такие частоты, появляющиеся в спектре при наличии в соединении определенных химических групп, независимо от того, каким молекулам эти группы принадлежат, получили название *характеристических*. К ним относятся, например, валентные колебания связей C—H, C=O, C=C, O—H, деформационные колебания C—H, N—H, колебания групп $—NO_2$, $—COO^-$, $—CONH_2$.

зей C—C, валентные колебания которых лежат в области 800—1200 см$^{-1}$. Поэтому для органических соединений бóльшая часть характеристических частот лежит вне этой области.

Вопрос о характеристичности колебания в общей форме не имеет смысла. Следует говорить о характеристичности колебаний в определенных условиях, в определенных рядах соединений. Так, колебания C—Cl характеристичны для молекул, содержащих только связи C—C и C—H, и не характеристичны для молекул, имеющих связь с частотами, близкими C—Cl, например C—Br и C—S.

Колебания атомов углерода, связанных простой связью (колебания углеродного скелета), сильно взаимодействуют между собой в результате близости параметров, обусловливающих колебания. Сильно взаимодействуют также колебания простых связей C—O, C—N, а также N—N и O—N между собой и с колебаниями простых связей C—C. Все эти колебания попадают в область 700—1200 см$^{-1}$, и отнесение полос в этой области, так называемой области «отпечатков пальцев», не представляется возможным. Однако набор полос в этой области является индивидуальной характеристикой каждого соединения и сильно изменяется даже при небольших различиях в строении молекулы.

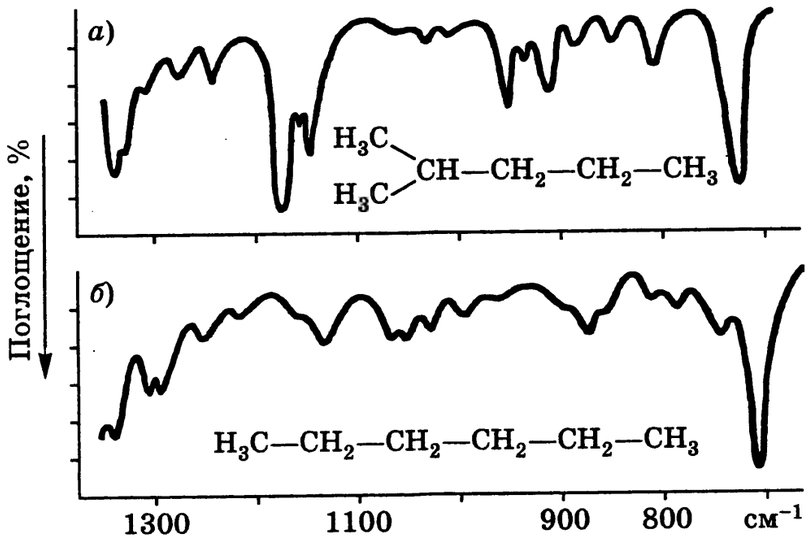


Рис. 31. ИК-спектры 2-метилпентана (*а*) и *н*-гексана (*б*)

ходящие при переходе от *н*-гексана к 2-метилпентану, вызывают резкое изменение спектра в области 700—1300 $см^{-1}$.

Итак, для органических соединений можно указать на две характерные области колебательных спектров.

Область 800—1350 $см^{-1}$. В этой области проявляются валентные колебания связей C—C, C—N, N—O, C—O и деформационные колебания связей N—H, O—H, C—H. В этой области спектр органического соединения зависит от строения и даже небольшие изменения в структуре соединения вызывают существенные изменения в спектре.

Область частот за пределами 800—1350 $см^{-1}$. Спектры органических соединений имеют здесь интенсивные полосы, которые обусловлены колебаниями отдельных связей или групп атомов; частоты колебаний таких групп имеют одинаковые или близкие значения независимо от того, каким молекулам принадлежат. Эти полосы могут быть использованы для характеристики поглощения групп (табл. 10).

Следует помнить, что частоты всех видов колебаний в той или иной степени чувствительны даже к небольшим изменениям в строении молекулы (этим объясняется высокая специфичность инфракрасного спектра любого органического соединения). Достаточно сильное влияние оказывают на них такие факторы, как стерические эффекты, природа, размер и электроотрицательность близлежащих атомов, агрегатное состояние вещества и образование водородных связей, что также находит отражение в спектрах.

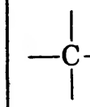
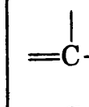
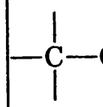
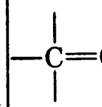
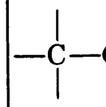
Ультрафиолетовая спектроскопия и спектроскопия в видимой области

УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимой области позволяют решать следующие вопросы.

1. Выявление строения молекул и наличия в них определенных группировок, имеющих, как правило, кратные связи, — хромофоров.

2. Аналитическое определение концентрации веществ (на основании закона Ламберта — Бугера — Бера).

Если в ИК-спектре интенсивность полос определяется, как правило, на качественном уровне, то в УФ-спектре это можно делать с высокой точностью (при наличии калибровочных кривых). Таким образом, УФ-спектроскопия является важным аналитическим методом.

Связь	Соединение	$см^{-1}$	характер полосы
	Алканы	2850—2960	Сильная
	Алкены и арены	3010—3100	Средняя
	Алкины	3300	Сильная, резкая
	Алканы	600—1500	Слабая
	Алкены	1620—1680	Переменная
	Алкины	2100—2260	»
	Нитрилы	2200—2300	»
	Спирты	1000—1300	Сильная
	Альдегиды	1720—1740	»
	Кетоны	1705—1725	»
	Кислоты	1700—1750	»
	Спирты и фенолы	3590—3650	Переменная, резкая
	Ассоциированные за счет водородных связей (в спиртах и фенолах)	3200—3400	Сильная, широкая
	Ассоциированные за счет водородных связей (в кислотах)	2500—3000	Переменная, широкая
	Амины первичные	3300—3500 (двойной пик)	Средняя
	Амины вторичные	3300—3500 (одиночный пик)	»

ластях определяются изменениями в энергии валентных электронов при электронных переходах, вследствие чего эти спектры получили название *электронных*. Они располагаются в общем спектре электромагнитных волн в интервале от 200 до 1000 нм.

Атомы в органических молекулах могут быть связаны простыми и кратными (двойными и тройными) связями. Электроны этих связей имеют различную энергию и поэтому возбуждаются излучением с различной длиной волны.

Наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов простой углерод-углеродной связи. Соответственно предельные углеводороды поглощают в области ниже 200 нм. Несколько меньшая энергия необходима для возбуждения электронов других простых связей, в которых, кроме углерода, имеются гетероатомы, содержащие неподеленные пары электронов. Но поглощение спиртов и простых эфиров, аминов и их алкильных производных находится еще в области около 200 нм. Молекулы, содержащие атомы галогена, поглощают уже в более длинноволновой области, и сдвиг тем больше, чем в большей степени поляризовано электронное облако галогена. Для бромистых производных оно лежит в области 200—230 нм, а иодзамещенные поглощают в области 270—350 нм.

Хромофорные группы. Группы, вызывающие поглощение в области от 180 до 1000 нм, получили название *хромофорных*. К ним принадлежат группы, содержащие не менее одной кратной связи. В органических соединениях встречаются группы:

$$C{=}C,\ C{\equiv}C,\ C{=}O,\ C{=}N,\ C{\equiv}N,N{=}O,$$
$$N{=}N,\ S{=}O,\ SO_2,\ NO_2,\ P{=}O \text{ и др.}$$

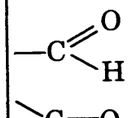
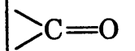
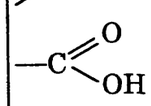
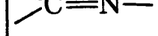
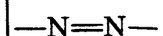
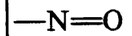
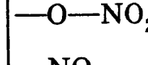
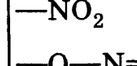
Энергия возбуждения π-электронов кратных связей существенно меньше энергии возбуждения простых связей, и поглощение, соответствующее переходу π-электрона, находится в области 180—190 нм. Оно отличается высокой интенсивностью ($\lg \varepsilon \geqslant 4$). Обычно полосу поглощения, соответствующую этому переходу, называют *K*-полосой. Такое поглощение характерно для молекул, содержащих несопряженные двойные и тройные связи углерод—углерод.

Положение кривой поглощения определяется числом и взаимным расположением заместителей. Каждая алкильная группа, вводимая к углеродным атомам у двойных связей, вызывает сдвиг поглощения в длинноволновую сторону примерно на 30 нм на каждую вводимую двойную углерод-углеродную связь. Так, бутадиен поглощает при 217 нм, гексатриен — при 265 нм, а каротин, имеющий цепочку из одиннадцати групп CH=CH, имеет максимум поглощения при 511 нм (видимая область) и окрашен в желтый цвет.

Накопление в молекуле кратных связей вызывает не только сильное смещение полос поглощения в сторону длинных волн, но и увеличение их интенсивности.

Замена одного из углеродных атомов двойной связи C=C на атомы, имеющие неподеленные пары электронов, вызывает существенное изменение поглощения. Так, карбонильная

Таблица 11. **Параметры электронных спектров простых органических соединений**

Хромофор	Соединение	$\pi \rightarrow \pi^*$-Переход		$n \rightarrow \pi^*$-Переход	
		λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}
	Ацетальдегид	—	—	293	12
	Ацетон	—	—	271	16
	Уксусная кислота	—	—	204	60
	$(CH_3)_2C{=}NNHCONH_2$	226	1100	—	—
	Диазометан	—	—	340	13
	Нитрозобутан	—	—	300	100
	Этилнитрат	—	—	270	12
	Нитрометан	—	—	271	19
	Октилнитрит	230	2200	370	56
	Бутадиен	217	20 900	—	—
	Окись мезитила	230	12 600	327	40

В табл. 11 приведены данные по поглощению основных типов простых органических соединений в области 200—1000 нм. Следует отметить, что сопряженное положение хромофорных групп всегда приводит к изменению спектра поглощения. В соответствии с этим выведены эмпирические правила зависимости электронного спектра поглощения от взаимного расположения хромофорных групп в молекуле.

1. Наиболее сильное изменение в спектре по сравнению со спектрами соединений, содержащих отдельные хромофорные группы, происходит в том случае, когда хромофоры в молекуле соединены непосредственно, как, например, в диацетиле.

2. Наличие одной метиленовой группы между двумя хромофорами уменьшает взаимодействие между ними, и в спектрах таких соединений не наблюдается столь резкого отличия, как в первом случае.

3. Если две хромофорные группы разделены двумя или более метиленовыми группами, то спектры таких соединений представляют собой наложение суммы спектров соединений, содержащих отдельные хромофорные группы.

Спектры поглощения ароматических соединений. Спектры поглощения бензола и его производных значительно отличаются от спектров соответствующих алифатических соединений.

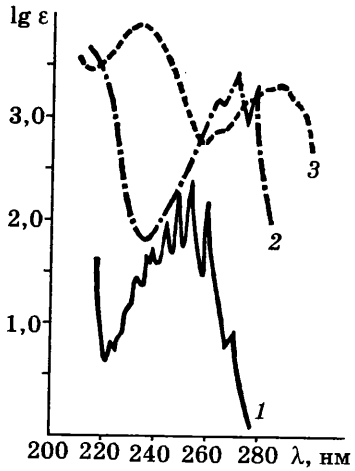


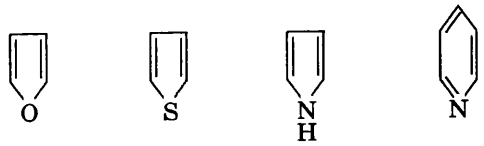
Рис. 32. УФ-спектры бензола (*1*), фенола (*2*), анилина (*3*)

Бензол поглощает в двух областях: при 196 нм с $\lg \varepsilon \approx 3{,}8$ (π—π^*-переход) и в области 230—270 нм с $\lg \varepsilon \approx 2{,}4$ и резко выраженной колебательной структурой (рис. 32, длинноволновая полоса *1*). Последняя характеризует специфическое бензольное поглощение.

При введении в бензольное кольцо заместителей спектр меняется в зависимости от их природы. При этом может происходить увеличение интенсивности поглощения изменение в спектре бензола.

При введении в бензольное кольцо таких заместителей, как OH, OCH_3, NH_2, NR_2, интенсивность длинноволновой полосы увеличивается примерно в 10 раз, полоса сдвигается в сторону больших длин волн и сглаживается колебательная структура (рис. 32, длинноволновые полосы *2*, *3*).

Спектры поглощения гетероциклических соединений. Как и в ряду карбоциклических соединений, интенсивное избирательное поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях спектра характерно только для тех гетероциклических соединений, которые содержат по крайней мере одну ненасыщенную хромофорную группировку:



Наличие гетероатома в кольцевых ненасыщенных системах стирает колебательную структуру спектра; в спектрах гетероциклов исчезают специфические черты ароматических соединений и гетероциклические соединения имеют обычно монотонные кривые поглощения.

В табл. 12 приведены спектры поглощения некоторых гетероциклических соединений (см. также в гл. 23, разд. 9).

Таблица 12. **Электронные спектры поглощения простейших ароматических гетероциклов**

Соединение	λ_{max}, нм	ε_{max}
Фуран	207	9100
Тиофен	231	7100
Пиррол	208	7700
Имидазол	206	4800
Пиридин	270	450
Пиримидин	244; 298	2500; 320
1,3,5-Триазин	221; 272	130; 770
Пурин	200; 263	22 000; 7600
Индол	215; 267; 287	35 500; 6600; 4250
Птеридин	210; 302; 390	11 000; 7400; 75

является наиболее мощным и информативным методом физико-химического исследования органических соединений. В этой главе будут рассмотрены протонный магнитный резонанс (ПМР) и резонанс на ядрах ^{13}C (ЯМР ^{13}C), поскольку эти виды ЯМР применяются наиболее широко.

С помощью спектроскопии ЯМР можно решать те же основные задачи, что и с помощью ИК- и УФ-спектроскопии: определять структуру органических соединений, проводить кинетические исследования, решать задачи количественного и качественного анализа. Появление спектроскопии ЯМР вызвало, по существу, переворот в стереохимии. Как правило, спектры ЯМР дают гораздо больше информации об органическом соединении, чем другие виды спектроскопии; однако все методы спектрального исследования лучше применять комплексно, поскольку они взаимно дополняют друг друга.

Как же возникает спектр ЯМР? Сильно упрощенное объяснение этого таково. Ядра атомов, вращающиеся вокруг собственной оси, имеют собственный момент количества движения (спин ядра — I). Это не относится к ядрам ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S и других элементов с четным числом протонов и нейтронов. Другие ядра — ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{31}P (всего 135 естественных изотопов) — имеют магнитный момент и ведут себя во внешнем магнитном поле как магниты, ориентируясь по определенным направлениям.

Протонный магнитный резонанс (ПМР)

Если ядро атома водорода (для него $I = \pm 1/2$ и имеются два разрешенных направления) попадает во внешнее магнитное поле, оно ориентируется по обоим разрешенным направлениям приблизительно с равной вероятностью, но только приблизительно. Ориентация по полю энергетически чуть более выгодна, и на этом более низком энергетическом уровне находится несколько больше ядер.

[1] Более детально с методом ЯМР можно ознакомиться в кн.: *Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И.* ЯМР-Спектроскопия в органической химии. М., Химия, 1984; *Жунке А.* Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М., Мир, 1973; *Сергеев Н. М.* Спектроскопия ЯМР. М., Изд-во МГУ, 1981; *Леви Г., Нелсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М., Мир, 1975.

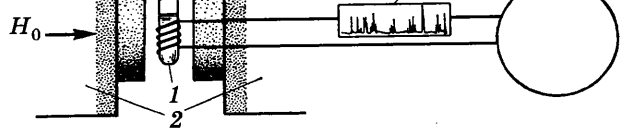


Рис. 33. Блок-схема спектрометра ПМР простой конструкции: *1* — ампула с образцом; *2* — магнит; *3* — регистратор резонанса; *4* — генератор переменного радиоизлучения

Если теперь воздействовать на ядро переменным электромагнитным полем в радиочастотной области (10—500 МГц), то при определенной частоте ν (принцип квантования $\Delta E = h\nu$) будет происходить переориентация спинов ядер из положения «по полю» в положение «против поля» и, следовательно, поглощение энергии, фиксируемое как пик поглощения.

Спектрометр ПМР (рис. 33) имеет мощный магнит *2*, способный создать постоянное однородное магнитное поле напряженностью 1,0—2,3 Тл (тесла). Более сильные поля достигаются с помощью магнитов, использующих сверхпроводящие соленоиды (до 12 Тл). Между полюсами магнита *2* помещают ампулу *1* с образцом. Для уменьшения неоднородности поля ампула быстро вращается. Ампулу помещают внутрь катушки генератора переменного радиоизлучения *4*, направленного перпендикулярно полю H_0. Спектр записывает регистратор резонанса *3*.

Принято характеризовать спектрометр ПМР по рабочей частоте генератора резонанса, которая связана с напряженностью магнитного поля прямой пропорциональной зависимостью. В настоящее время выпускают серийные спектрометры ПМР с рабочей частотой от 60 до 500 МГц, т. е. с длиной волны от 5 до 0,6 м.

Таким образом, для облучения вещества в спектрометрах ПМР используются радиоволны.

Итак, когда при облучении образца меняющаяся частота начнет соответствовать соотношению $\Delta E = h\nu$ для конкретного протона, то в этом и только в этом случае будет происходить поглощение излучения веществом, т. е. появится пик поглощения на регистраторе резонанса. Меняя частоту в области всего спектра, мы получим своеобразную «фотографию» всех протонов, содержащихся в образце, в виде пиков поглощения в спектре.

протона в органической молекуле, так как под влиянием соседних атомов протон может в большей или меньшей степени экранироваться электронами их внешних валентных оболочек.

Поэтому магнитное поле вблизи конкретных протонов молекулы может несколько отличаться от магнитного поля H_0, приложенного к образцу. Это и лежит в основе всех исследований структуры химических соединений методом спектроскопии ПМР.

Чем сильнее оттянуты электроны от протона, тем в более слабых полях (т. е. тем левее в спектре) наблюдается его резонансная частота в виде пика поглощения — *парамагнитный сдвиг*. И наоборот, чем больше экранированы протоны, тем правее в спектре (т. е. в более сильных полях) находится пик поглощения — *диамагнитный сдвиг*.

Для определения положения резонансной линии введено понятие *химического сдвига* этой линии относительно линии эталонного вещества. Величина химического сдвига чаще всего обозначается в шкале δ. За эталонное вещество обычно берется тетраметилсилан [$(CH_3)_4Si$] (ТМС), химический сдвиг 12 эквивалентных протонов которого принят равным нулю (в шкале δ), поскольку резонансные сигналы большинства органических соединений расположены в более слабых полях.

Для большинства органических соединений δ изменяется в пределах от $0 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-6}$ (вместо 10^{-6} обычно пишут «м. д.» — миллионные доли); исключение составляют протоны, связанные водородными связями, — для них δ лежит в области больше 10 м. д.

Величина химического сдвига δ не зависит от рабочей частоты спектрометра и является константой.

В таблице на форзаце приведены значения химических сдвигов различных видов протонов. В таблице показано, в каких областях шкалы δ могут находиться сигналы протонов различного типа в зависимости от их окружения. Так, сигналы CH_3-групп (нижняя строка таблицы) могут находиться в области от 0,75 до 4,0 м. д. в зависимости от того, какому соединению принадлежит CH_3-группа.

Эффект анизотропии магнитной восприимчивости. На экранирование и дезэкранирование протонов влияет не только электроотрицательность соседних атомов, хотя, как

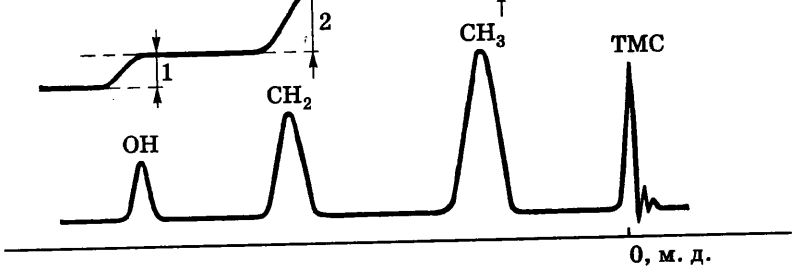


Рис. 34. Спектр ПМР этанола при плохом разрешении

правило, увеличение $-I$-эффекта соседнего атома вызывает сдвиг сигнала в более слабое поле. Так, химический сдвиг сигнала 12 эквивалентных протонов тетраметилсилана (ТМС) $(CH_3)_4Si$ в шкале δ равен 0 м. д. (электроотрицательность атома Si по Полингу равна 1,8); а химический сдвиг 6 эквивалентных протонов молекулы диметилового эфира $(CH_3)_2O$ в шкале δ равен 3,6 м. д. (электроотрицательность атома O по Полингу равна 3,5). На рис. 34 приведен снятый на спектрометре ПМР со слабым разрешением (40 МГц) спектр $CH_3—CH_2—OH$. Дезэкранированный протон группы OH находится в самом слабом поле, а максимально экранированные протоны группы CH_3 — в самом сильном.

Сильное влияние на величину химического сдвига протона оказывают находящиеся близко от него «подвижные» электроны π-связей, особенно π-связей ароматических систем (об ароматичности см. гл. 8, разд. 1 и гл. 23, разд. 2).

Внешнее магнитное поле, действуя на 6π-электронную систему бензольного ядра, индуцирует в нем кольцевой ток, направленный так, как изображено на рис. 35. Протоны, связанные непосредственно с ароматическим ядром, находятся в области, где индуцированные магнитные кольцевые токи усиливают внешнее поле, и поэтому для достижения резонанса нужно более слабое поле H_0, и, следовательно, область поглощения этих протонов лежит в более

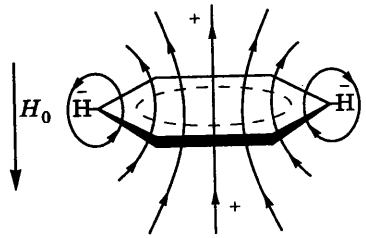
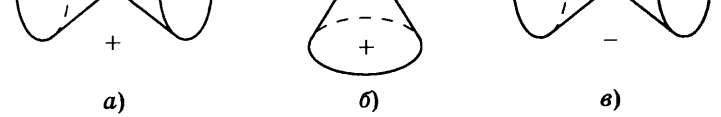


Рис. 35. Модель кольцевого тока ядра бензола



а) *б*) *в*)

Рис. 36. Конусы анизотропии двойных связей (*а*), ароматических систем (*б*) и тройных связей (*в*)

слабом поле (7—8 м. д.). Подобного рода кольцевые токи возникают и в случае обычных π-связей. На рис. 36 приведены так называемые конусы анизотропии для двойных, тройных связей и ароматических структур. Протоны, находящиеся в областях конусов со знаком «–», будут подвергаться парамагнитному сдвигу, а в областях со знаком «+» — диамагнитному.

Интенсивность сигналов. Интенсивность резонансного пика всегда пропорциональна числу эквивалентных протонов, обусловивших появление этого пика. Поэтому по химическому сдвигу и относительной интенсивности линий в спектре ПМР можно сказать, сколько и каких протонов содержится в молекуле органического соединения; в большинстве случаев это почти эквивалентно определению структуры соединения (см. рис. 34).

Спин-спиновое взаимодействие. Рассмотрим протонный резонанс фрагмента структуры, в котором у соседних атомов углерода находится по одному протону >C(H$_A$)—C(H$_B$)<. При низком

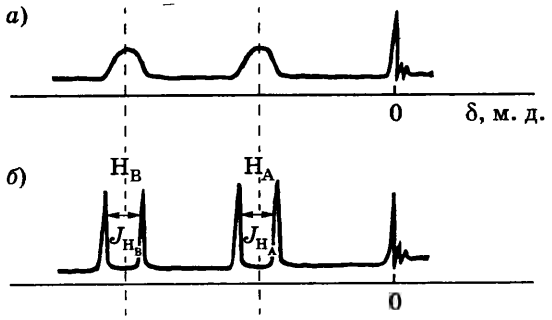
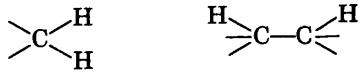


Рис. 37. Спектр ПМР фрагмента >C(H$_A$)—C(H$_B$)<:

а — при низком разрешении; *б* — при высоком разрешении ($J_{H_A} = J_{H_B} = 7$ Гц)

дываясь с H_0, дает $H_A^1 = H_0 + H_B$ и $H_A^2 = H_0 - H_B$. Так как статистически оба случая равновероятны, синглет протона H_A должен наблюдаться при высоком разрешении прибора как два сигнала одинаковой интенсивности (дублет). Аналогичные рассуждения для H_B приводят к тому же выводу. Реальный спектр фрагмента приведен на рис. 37, *б*.

Спин-спиновое взаимодействие наблюдается только в тех случаях, когда протоны не эквивалентны и расстояние между ними не превышает двух или трех (в отдельных случаях и больше) связей, т. е. главным образом для фрагментов типа



В общем случае если рядом с протоном (или группой эквивалентных протонов) находится n эквивалентных протонов, то резонансный сигнал первого расщепляется на $n + 1$ линию.

Расстояние между всеми линиями в расщепленном сигнале одинаково выражается в герцах (Гц), не зависит от рабочей частоты спектрометра, называется *константой спин-спинового взаимодействия* (расщепления) и обозначается буквой J. Относительные интенсивности сигналов в мультиплете приведены в табл. 13.

Таблица 13. **Относительная интенсивность линий при спин-спиновом расщеплении в простом спектре ПМР**

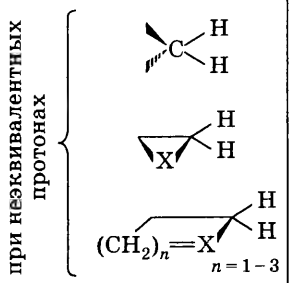
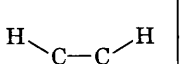
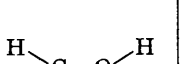
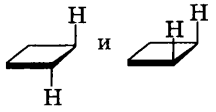
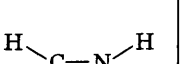
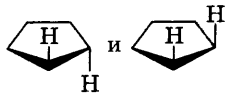
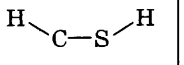
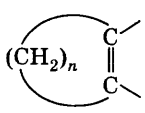
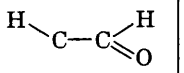
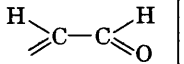
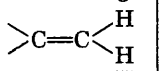
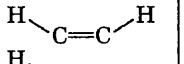
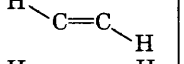
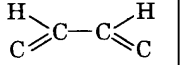
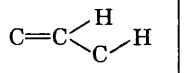
Мультиплетность	Вид сигнала	Относительная интенсивность линий в мультиплете
2	Дублет	1 : 1
3	Триплет	1 : 2 : 1
4	Квадруплет	1 : 3 : 3 : 1
5	Квинтет	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	Секстет	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
7	Септет	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

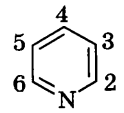
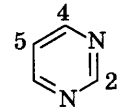
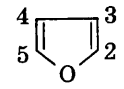
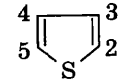
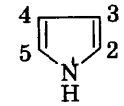
В реальных молекулах картина мультиплетности часто сильно искажается от многих причин.

В табл. 14 и 15 приведены значения наиболее характерных величин J. Хотя спин-спиновое расщепление и усложняет кар-

расщепления будет разобрано ниже на конкретных спектрах.

Таблица 14. **Константы спин-спинового взаимодействия**

Фрагмент	J, Гц	Фрагмент	J, Гц
при неэквивалентных протонах: 	12—15		2,5—5
	0—9		7—12
	12—15		3—6
	6—9		2—4
	4—11		6—11
	2—5		2—7
	6—9		$n=1$ 0—2 2 2—4 3 5—7 4 8—11 5 10—13
	1—5		
	5—8	H—C—C—C—H	0—1
	2—3	H—C—C=C—H	0,5—3
	5—16	H—C—C≡C—H	2—3
	13—21	H—C—C=C—C—H	0—3
	9—13	H—C—C≡C—C—H	2—3
	4—11		

	орто *мета* *пара*	6—10 1—3 0—1
	(2—3) (3—4) (2—4) (3—5) (2—5) (2—6)	4—5 7—9 1—2 0—1
	(2—4) (2—5) (4—5)	0—1 1—2 4—6
	(2—3) (3—4) (2—4) (2—5)	1—2 3—4 0—1 1—2
	(2—3) (3—4) (2—4) (2—5)	4,5—6 3—5 1—2 3—4
	(1—2) (1—3) (2—3) (3—4) (2—4) (2—5)	2—3 3—4 1—2 1,5—2,5

Съемка спектров ПМР. Для съемки спектра ПМР обычно берут 5—15%-й раствор вещества в растворителях, как правило, не имеющих своих протонов, чтобы не усложнять картину спектра (CCl_4, CS_2), часто применяются дейтерированные растворители $CDCl_3$, CD_3OD, C_6D_6.

В табл. 16 приведены данные по поглощению протонов важнейших растворителей в спектрах ПМР. Не следует забывать, что даже в дейтерированных соединениях имеется остаточное поглощение в зачерненных областях из-за неполного дейтерирования.

В раствор обычно прибавляют каплю тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Ниже разобраны простые спектры ПМР.

[1] Зачерненные области — при содержании исследуемых веществ 10%, заштрихованные области — при содержании около 1%.

На рис. 38 приведен спектр ПМР 2-бромпропана $CH_3CHBrCH_3$. В спектре видны две группы линий: дублет ($\delta = 1{,}71$ м. д.) и септет ($\delta = 4{,}32$ м. д.); J в обоих случаях равно 7 Гц, относительная интенсивность сигналов 6 : 1. Эта картина характерна для изопропильного радикала $(CH_3)_2CH$—, так как группа >CH— расщепляет сигнал двух соседних эквивалентных метильных групп в дублет (по формуле $n + 1$), а шесть эквивалентных протонов метильных групп расщепляет сигнал протона группы >CH— в септет. Относительная интенсивность характеризует

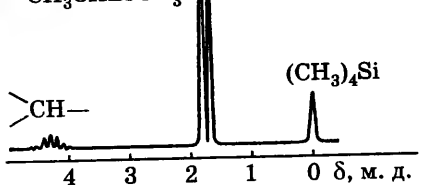


Рис. 38. Спектр ПМР 2-бромпропана

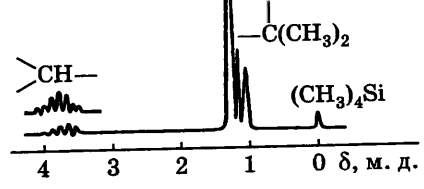


Рис. 39. Спектр ПМР изопропил-*трет*-бутилового эфира

число эквивалентных протонов в каждой группе. Сигнал группы >CH— сдвинут в более слабое поле, так как рядом находится оттягивающий электроны атом брома.

Изопропил-трет-бутиловый эфир. На рис. 39 приведен спектр ПМР изопропил-*трет*-бутилового эфира $(CH_3)_2CH—O—C(CH_3)_3$. В спектре видны три группы линий: дублет, $\delta = 1{,}12$ м. д., синглет, $\delta = 1{,}18$ м. д. и септет $\delta = 3{,}78$ м. д. Сравнивая этот спектр с предыдущим, легко можно заключить, что появление в спектре дублета и септета ($J = 7$ Гц) относительной интенсивности 6 : 1 определяется изопропильной группой (левая линия дублета почти налагается на рядом расположенный синглет). Появление синглета с относительной интенсивностью 9 обусловлено девятью эквивалентными протонами трех метильных групп *трет*-бутила.

На рис. 40 приведен спектр ПМР *диэтилового эфира* $(C_2H_5)_2O$. В спектре видны две группы линий: триплет, $\delta = 1{,}07$ м. д. и квадруплет, $\delta = 3{,}36$ м. д., в обоих случаях $J = 7$ Гц. Величина δ определяется по положению центра каждого мультиплета. Сравнивая найденные значения δ с данными таблицы, приведенной на форзаце, можно предположительно сказать, что первый сигнал относится к группе CH_3, а второй — к группе CH_2, поскольку группа CH_2 присоединена к сильно оттягивающему электроны атому кислорода. Относительная интенсивность сигналов (3 : 2) подтверждает наши предположения. Спин-спиновое расщепление тоже соответствует этому отнесению: квадруплет за счет расщепления на соседней CH_3-группе (по формуле $n + 1$), а триплет за счет расщепления на соседней CH_2-группе.

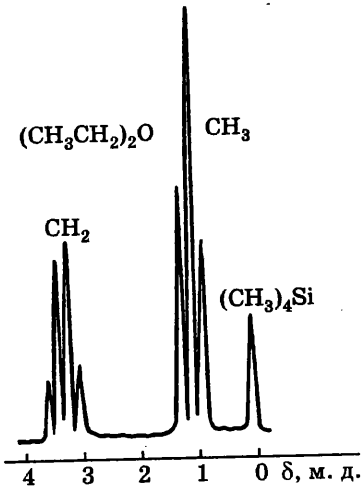


Рис. 40. Спектр ПМР диэтилового эфира

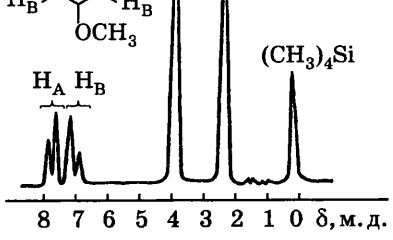


Рис. 41. Спектр ПМР 4-метокситолуола

соответствии с данными таблиц. Сигналы ароматических протонов видны как два дублета $\delta = 7{,}75$ и 7,05 м. д., $J = 9$ Гц. Сигналы H_A наблюдаются в более слабых полях ($\delta = 7{,}75$ м. д.). Спин-спиновое взаимодействие каждого протона H_A с соседним H_B и, наоборот, каждого H_B с соседним H_A равно 9 Гц, поэтому сигналы H_A и H_B видны как два дублета.

Анализ ПМР-спектров высокого разрешения. Общий вид спектра ПМР в значительной мере зависит от сравнительных величин химических сдвигов (ν, Гц) и констант спин-спинового взаимодействия (J). Ядра атомов в спиновой системе обозначаются прописными буквами латинского алфавита — A, B, C и т. д. Если разница в химических сдвигах взаимодействующих ядер, которые называются спиновой системой, сравнима по значению с константой спин-спинового взаимодействия (отличаются меньше чем в 5 раз), то спиновую систему обозначают соседними буквами алфавита, например AB, ABC. Для химически эквивалентных ядер используют цифровые индексы: AB_2 — в системе взаимодействуют ядро A и имеющие близкий к A химический сдвиг два химически эквивалентных ядра B.

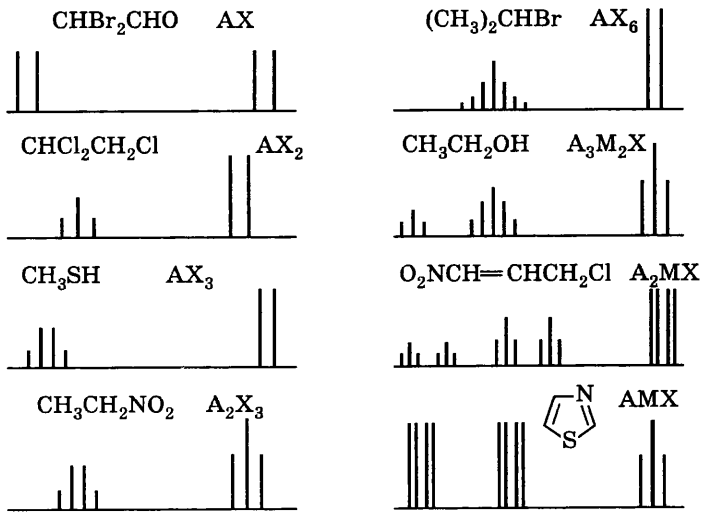


Рис. 42. Схемы спектров ПМР высокого разрешения первого порядка

щие друг от друга буквы алфавита — AX_2, B_3Y_2.

Спектром первого порядка называют спектр, в котором сохраняются сравнительные теоретические интенсивности в мультиплетах и расстояния между всеми линиями в мультиплетах взаимодействующих ядер равны J. Это наблюдается, если $(\nu - \nu_1)/J > 6$; например, при $J = 7$ разница в химических сдвигах взаимодействующих ядер должна быть больше 42 Гц (для прибора на 100 МГц соответственно больше 0,42 м. д.). При меньшей разнице в химических сдвигах вид спектра сильно искажается (спектры высшего порядка) и расшифровка становится значительно труднее. На рис. 42 приведены «теоретические» спектры ПМР первого порядка для простейших соединений.

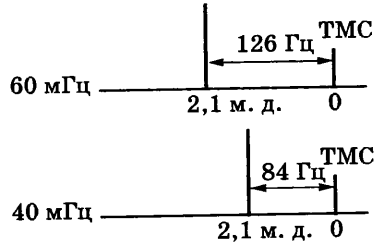


Рис. 43. ПМР-Спектр ацетона при различных рабочих частотах

Если химический сдвиг оценивать в шкале δ, то он, как уже говорилось, не зависит от условий съемки (т. е. от рабочей частоты прибора). Однако при расчете его в герцах он уже зависит от рабочей частоты спектрометра. Так, например, в спектре ПМР ацетона сигнал CH_3-группы отстоит от сигнала ТМС на различное расстояние, выраженное в Гц (рис. 43). В общем случае

$$\delta = \frac{\text{расстояние сигнала (в Гц) от сигнала ТМС}}{\text{рабочая частота}}.$$

В то же время расстояние между отдельными линиями (в герцах) в мультиплете, вызванном спин-спиновым взаимодействием, не зависит от рабочей частоты. Следовательно, сняв спектры вещества при различной рабочей частоте прибора, можно легко отличить линии, отвечающие химическим сдвигам отдельных протонов, от отдельных линий мультиплетов.

При расшифровке сложных спектров может помочь смена растворителя. Это объясняется тем, что химические сдвиги некоторых протонов сильно зависят от растворителя, значение J практически не зависит от этого фактора.

Часто используют упрощение спектров, связанное с заменой подвижных атомов водорода на дейтерий, не дающий сигналов в спектре. В этих случаях спектр сильно упрощается, так как пропадают не только линии этих протонов, но и мультиплетность, вызванная расщеплением на них.

Подавление спин-спинового взаимодействия. Имеется еще один действенный прием упрощения спектра, часто помогающий при его расшифровке. Представим себе спектр первого порядка типа AM:

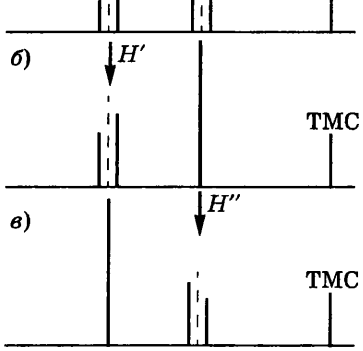


Рис. 44. Спектр ПМР типа АМ (*а*), он же после наложения дополнительного поля H' с частотой, отвечающей центру дублета ядра М (*б*), он же после наложения поля H'' с частотой, отвечающей центру дублета ядра А (*в*)

ле H', отвечающее по частоте центру дублета ядра М, то спин-спиновое расщепление ядра А исчезнет и дублет превратится в синглет. Аналогичная картина будет наблюдаться и при наложении поля H'' с частотой, совпадающей с частотой центра дублета ядра А.

Применение шифт-реагентов. В тех случаях, когда отдельные линии спиновой системы накладываются друг на друга и не поддаются расшифровке, оказалось полезным применение сдвигающих (шифт-) реагентов. Для этого используют комплексные соли европия и празеодима с пространственно затрудненными β-дикетонами или с перфторированными β-дикетонами.

Будучи добавленными в раствор исследуемого вещества, эти соединения образуют комплексы с отдельными фрагментами его молекулы, являющимися потенциальными лигандами, и вызывают заметные изменения в величинах химических сдвигов отдельных протонов. Причем комплексы европия сдвигают сигналы в слабое поле, а комплексы празеодима — в сильное.

Ядерный магнитный резонанс ^{13}C (ЯМР ^{13}C)

Как уже говорилось, ядро ^{12}C не имеет магнитного момента и, следовательно, не может быть обнаружено с помощью метода ЯМР. Впрочем, обычные органические препараты всегда содержат изотоп ^{13}C, имеющий спин $J = 1/2$ и магнитный момент, который примерно в четыре раза меньше протонного магнитного момента. Если учесть, что интенсивность сигнала ЯМР пропорциональна кубу магнитного момента, а также то, что в природе содержание изотопа ^{13}C составляет 1,1% (остальные 98,9% приходятся на изотоп ^{12}C), то оказывается, что сигнал ЯМР ^{13}C соединения, не обогащенного специально изотопом ^{13}C, приблизительно в 6400 раз меньше сигнала ЯМР ^{1}H (на моль атомов). В связи с этим возникают значительные трудности при регистрации очень слабых сигналов. Эти трудности удалось преодолеть только после создания в начале 70-х годов спектрометров ЯМР нового типа, основанных на использовании импульсной техники.

новной (или несущей) частоты в диапазоне $\pm 1/t_p$ (Гц). При малых t_p, например 100 мкс (т. е. 10^{-4} с), ширина этого пакета достаточна для одновременного возбуждения всех ядер ^{13}C (в данном примере диапазона 20 000 Гц вполне достаточно для возбуждения всех ядер ^{13}C). Возникающие после наложения импульса сигналы ЯМР, представляющие собой отклики спиновой системы, даже после выключения импульса еще какое-то время существуют. Они представляют собой синусоидальные колебания вида $A_i \sin(2n\nu_i t)$, где ν_i — частота i-го резонанса, A_i — его интенсивность. Со временем эти колебания постепенно затухают по экспоненциальному закону $\exp(-t/T_2)$, где T_2 — постоянная времени спада (или релаксации).

Для того чтобы извлечь из этого сложного временного процесса информацию о частоте (ν_i) и интенсивности (A_i) отдельных резонансов, необходимо провести операцию перехода от временного вида сигнала $F(t)$ к обычному частотному спектру $g(\nu)$. Эта операция в математике известна как преобразование Фурье, а спектрометры, использующие анализ временных откликов спиновой системы на радиочастотный импульс, получили название импульсных спектрометров ЯМР с преобразованием Фурье или сокращенно спектрометров ЯМР-ФП.

Важнейшая особенность импульсной спектроскопии ЯМР-ФП состоит в том, что весь эксперимент по регистрации спектра ЯМР должен длиться доли секунды, так как обычно постоянные времени T_2 малы (порядка секунды), и спустя время T_2 сигнал отклика фактически исчезает. Для того чтобы оперативно записать этот сигнал, используют электронные устройства (аналого-цифровые преобразователи), которые передают информацию о сигнале по точкам (как в телеграфе) в память компьютера. Компьютер, являющийся обязательным элементом спектрометров ЯМР-ФП, после записи сигнала $F(t)$ проводит Фурье-преобразование, а затем выдает функцию $g(\nu)$, т. е. обычный спектр, на самописец или на телетайп.

Краткость единичного эксперимента (одного прохождения) позволяет проводить многократные эксперименты с накоплением слабых сигналов. При повторяющихся экспериментах полезный сигнал растет пропорционально числу прохождений n; шум также растет, но медленнее, пропорционально $\sqrt{n}$, таким образом, эффективное отношение сигнал/шум растет пропорционально $\sqrt{n}$. Иными словами, чтобы усилить сигнал в 100 раз, необходимо 10 000 прохождений, и если одно прохождение занимает 0,2 с, то полное время эксперимента составит около 2 ч.

Именно то обстоятельство, что стало возможно накапливать слабые сигналы за сравнительно небольшие отрезки времени (1—3 ч), и создало технические предпосылки для широкого использования спектров ЯМР ^{13}C в практике.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C обладает рядом особенностей по сравнению со спектроскопией ПМР. Прежде всего диапазон химических сдвигов ядер ^{13}C составляет 200—230 м. д., что более чем на порядок превышает

позволяют наблюдать основной углеродный скелет молекулы, а также некоторые функциональные группы, не содержащие протонов (например, C=O, C≡N, C=S, COO^- и т. д.)

Имеется одно принципиальное обстоятельство, существенно влияющее на способ записи спектров ЯМР ^{13}C. Дело в том, что ядро ^{13}C обнаруживает спин-спиновые взаимодействия с протонами. Константы этого взаимодействия, обозначаемые как J (^{13}C—H) или J_{CH}, могут сильно различаться по величине. Для ядер ^{13}C и ^1H, непосредственно связанных между собой σ-связью (в этом случае константы называются прямыми и обозначаются как $^1J_{CH}$), они достигают 120—250 Гц. Остальные константы (геминальные при $n = 2$, вицинальные при $n = 3$ и др.[1]) обычно не превышают 10 Гц. Так как данное ядро ^{13}C может быть одновременно «связано» со многими протонами (например, в молекуле пропана ядро ^{13}C метильной группы «связано» сразу с восемью протонами), то это приводит к очень сложной картине мультиплетных расщеплений. Из-за больших расщеплений $^1J_{CH}$ мультиплеты отдельных ядер могут перекрываться и расшифровка такого спектра становится очень сложной.

Поэтому спектры ЯМР ^{13}C, как правило, регистрируют в режиме двойного резонанса, при котором наряду с возбуждением ядер ^{13}C одновременно происходит облучение протонов сильным радиочастотным полем на резонансной частоте протонов. При этом протоны начинают быстро реориентироваться, т. е. менять направление ориентации по полю и против поля, что приводит к исчезновению спин-спиновой связи протонов с ядром ^{13}C (спин-развязка). Техника широкополосной развязки позволяет подавлять спин-спиновое взаимодействие одновременно всех протонов. В результате спектры ЯМР ^{13}C, называемые спектрами с полным подавлением спиновой связи с протонами, выглядят как ряд синглетов, где каждому химически неэквивалентному атому углерода соответствует единственный сигнал спектра. Заметим, что при развязке мультиплеты сливаются, в результате интенсивность существенно возрастает.

Впрочем, при подобном упрощении спектра теряется информация о константах J_{CH} и возникает проблема отнесения линий, так как часто бывает неясным, какой из синглетов относится к интересующему нас атому углерода. Для того чтобы частично обойти эту трудность, съемку спектров с полной развязкой от протонов дополняют съемкой спектров с частичной и неполной развязкой от протонов, которую осуществляют либо путем уменьшения амплитуды поля, облучающего протоны, либо смещением частоты второго поля от положения резонанса протонов. Получаемый при этом спектр сохраняет константы J_{CH}, но не истинные, а уменьшенные примерно на порядок. Дальние константы ($^2J_{CH}$, $^3J_{CH}$ и др.) при этом становятся ненаблюдаемыми, а прямые константы J_{CH} дают муль-

[1] n — число простых связей, разделяющих взаимодействующие («связанные») атомы.

лов. Дело в том, что при развязке от протонов возникает дополнительный избыток населенности ядер ^{13}C на нижнем уровне (этот эффект называют *ядерным эффектом Оверхаузера*, сокращенно ЯЭО). Это приводит к росту интенсивности сигнала ^{13}C, что, вообще говоря, можно считать еще одним достоинством спин-развязки. Но разные ядра ^{13}C характеризуются различными величинами ЯЭО (максимально сигнал растет в три раза, но может вообще не меняться, например, для четвертичных атомов углерода). В результате разные сигналы усиливаются в разной степени, что приводит к несоблюдению условия пропорциональности между интенсивностями и числом резонирующих ядер. А это условие составляет основу одного из важнейших приложений спектроскопии ЯМР, связанного с количественным анализом продуктов и смесей.

Рассмотрим в качестве примера спектры ЯМР ^{13}C пиридина. На рис. 45, *в* приведен спектр ЯМР ^{13}C, записанный при полной развязке от

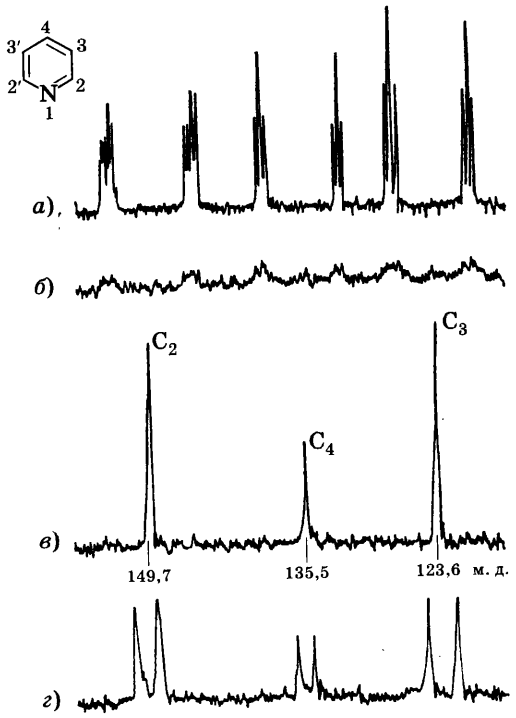


Рис. 45. Спектр ЯМР ^{13}C пиридина без двойного резонанса:
а — при использовании импульсного ЯМР ФП-спектрометра; *б* — полученный на спектрометре стационарного типа при том же общем времени эксперимента; *в* — с полной развязкой от протонов; *г* — с неполной развязкой от протонов

мультиплетов и из-за отсутствия ЯЭО интенсивность сигналов резко падает и спектр практически не виден (рис. 45, *б*). Полный спектр со всеми константами J_{CH} (эти спектры называют протонно-связанными) удается получить только при увеличении числа прохождений почти в 10 раз (рис. 45, *а*). Наконец, спектр с неполной развязкой от протонов (рис. 45, *г*) состоит из трех дублетов, что доказывает принадлежность всех углеродов к =CH-типу.

В большинстве случаев отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C можно провести с помощью таблиц или шкал характеристических диапазонов химических сдвигов ^{13}C. Некоторые (самые простые) сведения о химических сдвигах ^{13}C приведены в таблице (на втором форзаце книги).

Рассмотрим теперь пример расшифровки спектров ЯМР ^{13}C. На рис. 46 приведен спектр ЯМР ^{13}C органического соединения с брутто-формулой $C_4H_6O_2$. Из спектра с полной развязкой от протонов (рис. 46, *а*) видно, что все атомы углерода молекулы неэквивалентны (обратите внимание на сильные искажения интенсивностей сигналов, ведь каждому сигналу отвечает одинаковое количество ядер ^{13}C). Сигнал в самых слабых полях при 169 м. д., судя по величине химического сдвига, относится к группе C=O, более точно — к группе COO. Этот сигнал и остается синглетом в спектре с неполной развязкой от протонов. Сигналы при 143 и 99 м. д. могут быть отнесены к олефиновым углеродам, причем один из этих сигналов соответствует группе $=CH_2$ (триплет в спектре с неполной развязкой), а другой — группе =CH—. Сигнал в самых сильных полях относится к метильной группе (квартет в спектре с неполной развязкой). Теперь нетрудно видеть, что найденные фрагменты и группы можно объ-

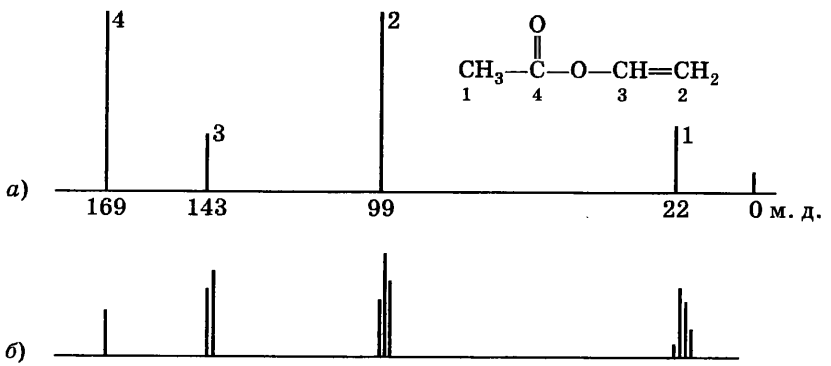


Рис. 46. Спектр ЯМР ^{13}C винилацетата:
а — при полной развязке от протонов; *б* — при неполном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами

Наиболее важной областью применения спектроскопии ЯМР ^{13}C является исследование с ее помощью сложных природных соединений и биополимеров (использование спектроскопии ПМР в этих случаях чаще всего оказывается мало информативным). Так, например, для моносахаридов удается полностью отнести сигналы для α- и β-форм. Для холестерина, содержащего 27 неэквивалентных атомов углерода, удалось получить полностью разрешенный спектр с отнесением всех сигналов.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C оказалась весьма перспективной для изучения мест внедрения биосинтетической метки. При использовании для этих целей радиоактивного изотопа ^{14}C необходимо перед анализом проводить химическую деструкцию, далеко не всегда однозначно идущую. В случае использования изотопа ^{13}C просто сравниваются спектры природного соединения и соединения, биогенетически обогащенного добавкой изотопсодержащего низкомолекулярного компонента ($^{13}CO_2$, $^{13}CH_3COOH$, $CH_3{}^{13}COOH$ и т. п.). Место внедрения изотопа ^{13}C после этого ясно видно по возросшей интенсивности соответствующего сигнала в спектре.

3. Газожидкостная хроматография

Для разделения смесей органических соединений применяются различные методы хроматографии. Среди них особенно широкое применение получила *газовая хроматография*[1].

Газовая хроматография представляет собой процесс, в котором разделение смесей производится с помощью подвижной газовой фазы, проходящей вместе со смесью над сорбентом. Метод подобен распределительной колоночной хроматографии, с тем отличием, что в нем подвижная жидкая фаза заменена подвижной газовой фазой. В газожидкостной хроматографии (ГЖХ) сорбентом является нелетучая жидкость, нанесенная на инертный твердый носитель. Подвижная фаза, или газ-носитель, представляет собой инертный газ, который пропускают с постоянной скоростью через колонку.

Газожидкостная хроматография довольно проста и не требует сложной аппаратуры. Разделение смесей осуществляется в колонках, представляющих собой трубки с внутренним диаметром 1—6 мм и длиной 1—5 м, заполненные инертным носителем с большой удельной поверхностью, например диатомитом, пропитанным нелетучей жидкостью (даже при относительно высоком насыщении жидкой фазой диатомит имеет вид сухого порошка), или стальные и стеклянные капилляры диамет-

[1] Детальное описание метода ГЖХ можно найти в кн.: *Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М., Высшая школа, 1987.

скоростью, зависящей от их относительной летучести и взаимодействия с неподвижной жидкой фазой. Во время прохождения смеси по колонке компоненты задерживаются (отстают) в своем движении, растворяясь в жидкой фазе. Чем выше растворимость компонента, тем больше его отставание, благодаря этому становится возможным разделение компонентов. В ходе разделения устанавливается такой режим, при котором компоненты выходят из колонки в виде бинарных смесей с газом-носителем в определенной последовательности.

Аппаратура. Любой газовый хроматограф (рис. 47) состоит из блока регулировки подачи газа-носителя *1*, инжектора *2* — устройства для ввода образцов с термостатом *3*, хроматографической колонки *4*, помещенной в термостат *5*, детектора *6*, вторичного регистрирующего прибора *7* и вспомогательных электронных устройств *8*, регулирующих соответствующие температурные режимы термостатов, скорость потока газа-носителя и т. д.

Пробу 0,2—2 мкл анализируемого образца, как правило, в виде раствора вводят в инжектор, где он переводится в газовую фазу (испаряется) и смешивается с газом-носителем. Далее с потоком газа-носителя он попадает в хроматографическую колонку, где и происходит его разделение на составляющие компоненты. Из колонки газ-носитель и его бинарные смеси с индивидуальными соединениями анализируемой смеси попадают в детектор, фиксирующий их концентрацию, которая затем воспроизводится графически или в цифровом виде вторичным прибором как функция по времени.

Поскольку удерживание вещества сорбентом зависит от температуры, хроматографическую колонку помещают в термостат, температура

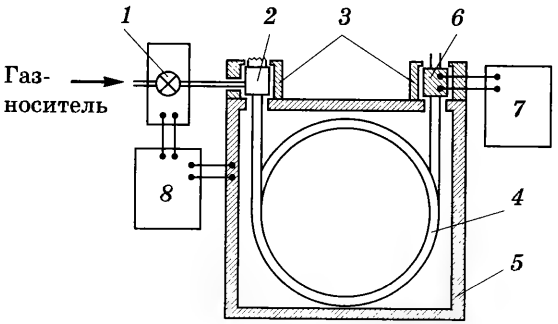


Рис. 47. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 — блок регулировки газа-носителя; *2* — инжектор; *3* — термостаты инжектора и детектора; *4* — хроматографическая колонка; *5* — термостат колонки; *6* — детектор; *7* — регистрирующее устройство; *8* — электронный блок термостатирования и регуляции газового потока

На рис. 48 приведена типичная хроматограмма многокомпонентной смеси эфиров жирных кислот.

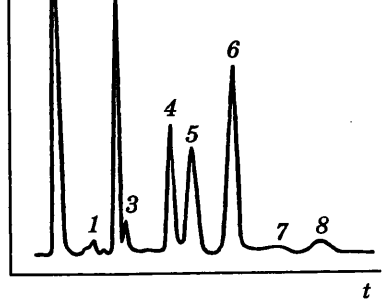


Рис. 48. Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот:
1 — миристиновой; *2* — пальмитиновой; *3* — стеариновой; *4* — олеиновой; *5* — линолевой; *6* — линоленовой; *7* — арахиновой; *8* — бегеновой

Хроматографический детектор. Он представляет собой прибор, реагирующий на изменение состава протекающего через него газа. Одним из основных качеств, которым должен обладать этот прибор, является универсальность, т. е. он должен регистрировать наличие в газовом потоке любых компонентов анализируемой смеси независимо от их состава и строения. Концентрация веществ, проходящих через хроматографическую колонку и, следовательно, через детектор, обычно очень мала, поэтому детектор должен обладать очень высокой чувствительностью. Поскольку показания детектора используются для количественных расчетов, необходимо, чтобы между количеством проходящего через детектор вещества и его сигналом существовала линейная зависимость. Наконец, детектор должен обеспечивать возможность непрерывной автоматической регистрации показаний в процессе анализа.

Одним из распространенных детекторов является *катарометр*, принцип работы которого основывается на регистрации изменения электрического сопротивления проводника (или термистера) от теплопроводности омывающего их газа-носителя. Чувствительность этого детектора сравнительно низка и равняется примерно 10^{-8} моль вещества на 1 моль газа-носителя.

При работе с катарометрами в качестве газа-носителя используют He или H_2, так как эти газы обладают высокой теплопроводностью, резко отличающейся от теплопроводности паров органических веществ.

Другим широко распространенным типом детекторов являются *ионизационные детекторы*. Газы при обычных условиях имеют очень низкую электрическую проводимость; под действием источника ионизации, водородного пламени или радиоактивного источника из паров разделяемых веществ образуются ионы, радикалы или свободные электроны и даже при очень небольшой концентрации этих частиц электрическая проводимость газа резко увеличивается. По этому принципу работают пламенно-ионизационные и термоионные детекторы, детекторы по захвату электронов и т. д. Чувствительность их выше, чем у катарометров, и находится в пределах 10^{-9}—10^{-13} моль вещества в 1 моль газа-носителя.

В особых случаях, когда требуется обнаружить в смесях очень малые количества каких-либо соединений, например остаточные количества

рода, водорода и кислорода, проявляют сродство к электрону в очень малой степени, то они практически не регистрируются детектором. Это позволяет избирательно обнаруживать очень малые примеси галогенсодержащих соединений, в частности пестицидов, в среде других органических соединений.

Детектором с избирательной чувствительностью к серо- и фосфорсодержащим соединениям является *пламенно-фотометрический детектор*, работа которого основана на измерении фотоэмиссии соединений этих элементов в водородно-воздушном пламени. Этот детектор практически не реагирует на соединения, содержащие только атомы C, H, N, O, Cl, и дает возможность определять, например, серо- и фосфорсодержащие пестициды соответственно до $(1—10) \cdot 10^{-4}$ и $(0{,}1—1) \cdot 10^{-4}$%.

Жидкая фаза. Выбор наилучшей жидкой фазы для разделения конкретной смеси имеет решающее значение. В общем случае жидкая фаза должна быть хорошим растворителем — нелетучим, термически стойким и инертным по отношению к разделяемым веществам, при температуре колонки. Соединения, наиболее широко применяющиеся в качестве жидких фаз, приведены в табл. 17, где также указаны рекомендуемые температурные пределы и классы веществ, для разделения которых они рекомендуются.

Таблица 17. **Жидкие фазы и условия их применения в ГЖХ**

Жидкая фаза	Разделяемые вещества	Рабочая температура, °С
Апиезон L	Углеводороды, эфиры жирных кислот	50—250
Метилсиликоновые полимеры (типа SE-30, OV-101)	Свободные кислоты, алкалоиды, стероиды, производные сахаров, пестициды и т. д.	50—300
Нитрилсиликоны (SE-60)	Стероиды, пестициды, эфирные масла	50—220
Фторсиликон (QF-1)	Полиатомные спирты, алкалоиды	50—250
Полиэтиленгликоль (Карбовакс-6М)	Альдегиды, спирты, эфирные масла, пестициды	50—200
Диэтиленгликольсукцинат (DEGC)	Производные аминокислот	50—190
Полипропиленгликольадипинат (Реоплекс-400)	Спирты, эфиры жирных кислот, эфирные масла, алкалоиды, пестициды	50—190

предел изменения температурного режима, скорости потока и т. п.), что дает возможность добиться хорошего разделения практически любых смесей. Быстрота анализа, высокая чувствительность, позволяющая определять микрограммовые количества веществ, делают метод ГЖХ незаменимым в современной химической лаборатории. Газожидкостная хроматография позволяет сравнительно быстро и эффективно решать такие задачи, которые ранее казались неразрешимыми или требовали огромных затрат труда и времени.

4. Жидкостная хроматография высокого давления

Многие органические соединения с большой молекулярной массой, особенно биополимеры, перевести в газовую фазу затруднительно или вообще невозможно. Удовлетворительного разделения смесей таких соединений с помощью обычной, жидкостной распределительной хроматографии получить не удается из-за неоднородности неподвижной фазы и неламинарного характера движения подвижной фазы, связанных с большим диаметром колонок. Для разделения таких соединений применяется жидкостная хроматография высокого давления (молекулярная жидкостная хроматография). Она представляет собой дальнейшее развитие колоночной распределительной хроматографии и в отличие от последней позволяет проводить разделение микроколичеств веществ с высокой степенью эффективности в течение короткого времени.

В качестве неподвижной фазы (НФ) применяются мелкопористые инертные носители, покрытые пленкой различных полимеров, нерастворимых в органических растворителях[1]. Заполнение колонок (их диаметр 0,5—50 мм) неподвижной фазой проводят под давлением в 150—300 атм, благодаря чему добиваются высокой однородности и плотности заполнения и, следовательно, эффективности разделения. Элюирование разделяемых веществ осуществляется пропусканием через колонку какого-либо подходящего органического растворителя или их смеси под давлением в 50—200 атм. При этом режим термостатирования и состав элюирующей смеси могут изменяться в ходе анализа в соответствии с заданной программой. Для непрерывного определения состава выходящей из колонки смеси применяются детекторы, реагирующие на изменение показателя преломления (интерферометры), теплоты адсорбции, ультрафиолетового поглощения, сигнал которых регистрируется автоматическим потенциометром. Метод жидкостной хроматографии высокого давления

[1] В настоящее время выпускается НФ и для работы с водными растворами.

5. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия[1] представляет собой метод исследования веществ, основанный на определении массы (точнее, величины m/z) и относительного количества ионов, образованных из молекул, подвергнутых ионизации. Приборы, позволяющие получить масс-спектры, называются *масс-спектрометрами*.

Каждый масс-спектрометр независимо от деталей конструкции состоит из следующих основных элементов:

1) системы введения вещества в прибор;

2) источника ионов, предназначенного для получения ионов из анализируемых веществ;

3) масс-анализатора, предназначенного для разделения ионов[2] по массам (вернее, по отношению массы к заряду — m/z);

4) детектора и регистрирующего устройства, предназначенного для регистрации количества образующихся ионов различной массы;

5) вакуумной системы, обеспечивающей необходимый вакуум в приборе.

Схематическое изображение устройства масс-спектрометра приведено на рис. 49. Прежде всего исследуемое вещество надо ионизировать. Наиболее распространенным методом ионизации в органической масс-спектрометрии является бомбардировка вещества электронами в газовой фазе. Система введения вещества в прибор необходима для перевода исследуемого соединения в газовую фазу и непрерывной подачи его с постоянной скоростью (так называемое мономолекулярное натекание) в источник ионов *1*, где происходит ионизация. В источнике ионов в условиях глубокого вакуума (10^{-5}—10^{-9} мм рт. ст.) электроны, эмитируемые раскаленным катодом *2*, получают за счет ускорения между заряженными пластинами определенную энергию (обычно 70 эВ). Проходя через разреженный газ, эти электроны сталкиваются с молекулами исследуемого вещества. Как только энергия электронов окажется несколько выше потенциала ионизации[3] (9—12 эВ), становится возможным процесс ионизации.

[1] Подробно о методе масс-спектрометрии см.: *Джонстон Р.* Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М., Мир, 1975; *Тахистов В. В.* Практическая масс-спектрометрия для химиков-органиков. Л., Изд-во ЛГУ, 1977.

[2] В разделе рассматривается масс-спектрометрия только положительных ионов.

[3] Потенциалом ионизации называется работа, необходимая для удаления электрона из атома (или молекулы) на бесконечное расстояние (по отношению к атому или молекуле).

Рис. 49. Схема устройства однофокусного масс-спектрометра:
1 — источник ионов; *2* — источник электронов — катод; *3* — ускорительные пластины; *4* — масс-анализатор; *5* — магнит; *6* — щель; *7* — коллектор ионов; *8* — умножитель (усиление ионных токов); *9* — компьютер

Например, при этой энергии процесс взаимодействия электрона с молекулой метана можно изобразить так:

$$CH_4 + e^- \longrightarrow CH_4^{+\bullet} + 2e^-$$

Ион CH_4^+, масса которого с точностью до одного электрона равна молекулярной массе метана, называется молекулярным ионом (M^+).

При энергиях бомбардирующих электронов порядка 30—100 эВ происходит не только ионизация, но и разрыв химических связей в бомбардируемой молекуле с образованием положительно заряженных ионов и нейтральных осколков, т. е. наряду с ионизацией в исходной молекуле начинают идти процессы диссоциации и образуются так называемые *осколочные ионы*:

$$\left.\begin{aligned} CH_4^{+\bullet} &\longrightarrow CH_3^+ + H \\ CH_4^{+\bullet} &\longrightarrow CH_2^{+\bullet} + 2H \\ CH_4^{+\bullet} &\longrightarrow CH^+ + 3H \\ CH_4^{+\bullet} &\longrightarrow C^{+\bullet} + 4H \end{aligned}\right\} \text{первичные процессы}$$

$$\left.\begin{aligned} CH_3^+ &\longrightarrow CH_2^{+\bullet} + H \\ CH_2^{+\bullet} &\longrightarrow CH^+ + H \text{ и т. д.} \end{aligned}\right\} \text{вторичные процессы}$$

Совокупность всех процессов, приводящих к образованию ионов различного вида, называется *диссоциативной ионизацией*.

Таким образом, в результате диссоциативной ионизации в источнике ионов образуются положительные ионы с разной массой. Все эти ионы выталкиваются электрическим полем из камеры, формируются в пучок и, ускоряясь разностью потенциалов в 2—4 кВ, вылетают

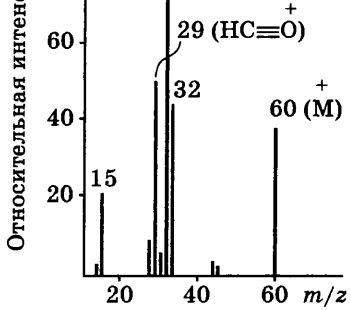


Рис. 50. Масс-спектр метилового эфира муравьиной кислоты

отношением массы к заряду). Наиболее широко используемым методом разделения по массам является применение магнитного поля, силовые линии которого перпендикулярны траектории ионов. В этом случае радиус кривой движения иона (r) при данном ускоряющем напряжении и при напряженности магнитного поля H определяется отношением массы к заряду (m/z):

$$r^2 = \frac{2U}{H^2}\frac{m}{z}.$$

Изменяя напряженность магнитного поля H при постоянном ускоряющем напряжении U, можно последовательно подавать на коллектор регистрирующего устройства *7* ионы с той или иной массой. Таким образом осуществляется развертка спектра.

Разделенные по массам в масс-анализаторе ионы принимаются детекторами, а регистрирующие устройства тем или иным способом позволяют оценить относительное количество ионов определяемой массы.

Совокупность относительных значений количества заряженных частиц для каждого из имеющихся значений массы (точнее, m/z) представляет собой полный масс-спектр данного вещества. В зависимости от чис-

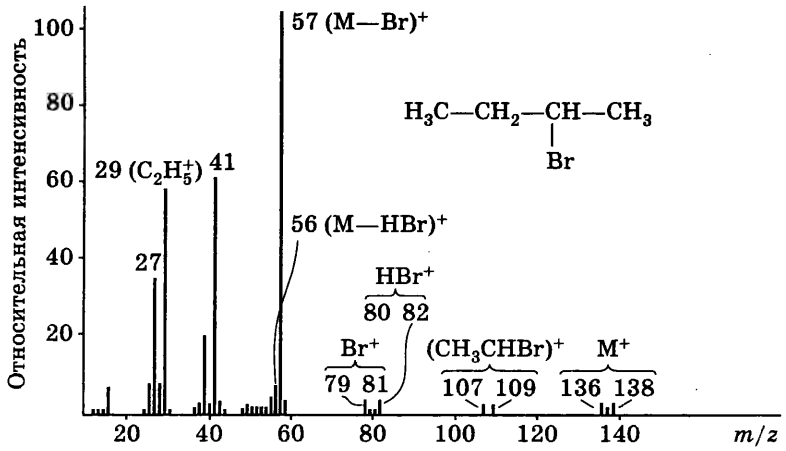


Рис. 51. Масс-спектр 2-бромбутана

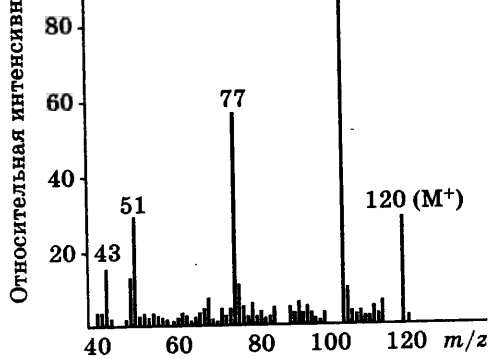


Рис. 52. Масс-спектр ацетофенона

ла атомов, входящих в состав исследуемого соединения, и от строения его молекулы получают более или менее сложный масс-спектр.

На рис. 50 представлен масс-спектр метилового эфира муравьиной кислоты, а на рис. 51 и 52 — масс-спектры 2-бромбутана и ацетофенона в нормализованной графической форме. По оси абсцисс отложены значения m/z, а высота пика пропорциональна количеству образующихся ионов с данным m/z. Максимальный пик в масс-спектре принят за 100%. Для наглядности на масс-спектрах приведен состав некоторых ионов, соответствующих интенсивным пикам.

Необходимость работы в глубоком вакууме (10^{-5}—10^{-9} мм рт. ст.) обусловливает наличие вакуумной системы, в состав которой входят форвакуумные и диффузионные насосы, измерители вакуума и система трубопроводов и вентилей.

Современный масс-спектрометр — это сложный прибор, включающий в себя ионно-оптическую и высоковакуумную системы, электронную аппаратуру для усиления и измерения ионных токов, питания масс-анализатора и источника ионов. В ряде случаев приборы высшего класса позволяют производить измерения массы ионов с точностью до 0,0001 единицы массы (высокое разрешение).

Высокая разрешающая способность достигается обычно двойной фокусировкой с помощью комбинации магнитного и электрического полей, действие которых может быть одновременным и последовательным. Такие приборы обычно снабжены компьютером для обработки поступающей информации, что позволяет не только увеличить скорость расчета масс-спектров и обработать большее количество данных, но и расширить аналитические возможности метода. Большое распространение получили масс-спектрометры, скомбинированные с хроматографами, позволяющие производить количественный анализ многокомпонентных смесей.

вании масс-спектра вещества устанавливают его молекулярную массу и, используя общие эмпирические закономерности, связывающие структуру органических соединений с масс-спектрами, по массе и интенсивности пиков осколочных ионов получают сведения о расположении различных атомов и групп в исследуемой молекуле. Например, в случае 2-бромбутана (см. рис. 51) наибольшие по массе ионы со значением m/z 136 и 138 соответствуют молекулярному иону, который благодаря наличию двух стабильных изотопов брома (^{79}Br и ^{81}Br) дает характерный дублет пиков с соотношением интенсивностей приблизительно 1 : 1. Если бы в молекуле содержался атом хлора, то соотношение пиков молекулярных ионов было бы примерно 3 : 1, разумеется, и значение m/z было бы другим. Фтор и иод имеют по одному стабильному изотопу, и в этом случае дублета не было бы.

О содержании в молекуле атома брома свидетельствуют также пики ионов Br^+ (m/z 79 и 81) и HBr^+ (80 и 82). Для галогеналканов характерны ионы $(M—Hal)^+$ и $(M—HHal)^+$, образовавшиеся в результате потери молекулярным ионом атома галогена и молекулы галогеноводорода. В рассматриваемом случае это ионы $(M—Br)^+$ и $(M—HBr)^+$ с m/z соответственно 57 и 56; они характеризуют также и углеводородный радикал. По галогенсодержащим осколочным ионам можно установить наличие или отсутствие заместителя в алкильной цепи. Так, ионы с m/z, равным 107 и 109, соответствующие осколку $(CH_3—CH—Br)^+$, свидетельствуют о наличии метильного заместителя в β-положении к атому Br или, иначе говоря, о том, что бром находится у вторичного углеродного атома.

Комбинация масс-спектрометрических данных с данными ПМР-, ИК- и УФ-спектроскопии позволяет достаточно надежно установить структуру исследуемого органического соединения.

Идентификация и количественный анализ органических соединений. Масс-спектр индивидуального соединения обладает весьма высокой специфичностью. Это позволяет с большой достоверностью идентифицировать исследуемое соединение по его масс-спектру. Аналогично проводят качественный анализ не слишком сложных смесей (3—8 компонентов) и устанавливают чистоту исследуемого соединения.

Значительно облегчают идентификацию соединений неизвестного строения масс-спектры высокого разрешения. В табл. 18 приведены возможные варианты элементного состава для соединения, имеющего молекулярную массу, равную 100.

Точная масса для исследуемого соединения соответствовала 100,0635. Из приведенной таблицы видно, что этой массе ближе всего соответствует рассчитанный вариант для соединения с брутто-формулой $C_4H_8N_2O$.

Количественный анализ с установлением индивидуального состава. В том случае, когда состав смеси органических соединений не слишком сложен (до 10—15 компонентов), возможно количественное определение содержания каждого из компонентов. Количественный анализ базируется: а) на зависимости интенсивности любого пика масс-спектра данного вещества от парциального давления его в системе введения вещества или, иначе говоря, от молярной концентрации его в смеси и б) на аддитивности масс-спектров.

молекулярного иона	рассчитанное	полученное экспериментально
$C_3H_6N_3O$	100,0511	100,0635
$C_4H_8N_2O$	100,0637	
$C_5H_{10}NO$	100,0762	
$C_6H_{14}N$	100,1126	
C_7H_{16}	100,1252	

Коэффициент пропорциональности между интенсивностью пика и парциальным давлением вещества в системе введения называется *коэффициентом ионизации К*. Для получения величины *К* прибор калибруется; возможно с некоторыми ограничениями использование при анализе табличных значений *К*.

При использовании хромато-масс-спектрометрии количественный анализ значительно упрощается. Например, около 240 видов растительного сырья перерабатывается промышленностью в настойки, экстракты, концентраты, соки, масла и др., которые затем используются в приготовлении около 800 лекарственных препаратов, для целой отрасли парфюмерно-косметической промышленности, в пищевой промышленности, а также в бытовой химии. Однако аналитический контроль над растительным сырьем чрезвычайно сложен вследствие изменений в компонентном составе сырья в зависимости от сроков его сбора и места произрастания. Иллюстрацией возможностей метода хромато-масс-спектрометрии является исследование состава эфирного масла мяты перечной (Menta piperita). В нем присутствует 28 основных компонентов (рассматривались компоненты с содержанием более 0,1%). Идентификацию осуществляли с использованием библиотеки стандартов, включающей масс-спектры около 600 терпеноидов. Сравнение полученного масс-спектра со спектрами стандартов проводилось с помощью компьютера. Были идентифицированы следующие индивидуальные соединения (в %): α-пинен (0,5); камфен, β-пинен (1,0); мирцен, фелландрен, лимомен (0,3); 1,8-цинеол (8,2); γ-терпинен (0,1); β-оцимен, *п*-цимол (0,6); гексен-3-ол-1, октанол-3, ментон (17,4); ментофуран (0,1); изоментон (6,1); неоментон, β-бурбонен (0,5); неоментилацетат (17,5); неоментол (3,7); *цис*-сабиненгидрат (0,3); β-кариофиллен (0,4); *транс*-сабиненгидрат (0,6); пулегон, изоментилацетат (1,1); ментол (39,3); изоментол (0,3); пиперитон (0,3). Общее содержание идентифицированных соединений в составе эфирного масла мяты перечной составило 99,1%.

рометрический метод превосходит все существующие методы по быстроте, точности и объему получаемой информации. Наиболее широкое развитие этот метод получил в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Определение некоторых молекулярных характеристик. Важными направлениями в области органической масс-спектрометрии являются измерение потенциалов ионизации молекул, оценка энергии связей, измерение скрытой теплоты испарения и сублимации и ряда других параметров, характеризующих органическую молекулу.

Теоретические вопросы органической химии. Изучение механизма органических реакций с помощью меченых соединений требует знания природы и конфигурации промежуточных частиц. Только имея данные по относительной стабильности карбониевых ионов, можно создать количественную теорию реакций замещения. Не менее эффективно применение масс-спектрометрии для изучения поведения свободных радикалов в химических реакциях.

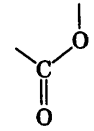
6. Комплексное применение методов физико-химического исследования

В последние годы в химии природных соединений все шире применяются физико-химические методы исследования[1]. Применение этих методов наряду с классическими химическими методами позволяет быстро решать проблемы установления строения сложнейших природных объектов, таких, как витамины, антибиотики, алкалоиды, стероиды и др. Однако в простых случаях для установления структуры природных объектов часто оказывается достаточно применения одних физико-химических методов.

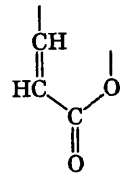
В качестве примера приведем установление структуры одного из кумаринов (т. пл. 118 °С), выделенного из растения Artemisia canariensis. Согласно элементному анализу, выделенное вещество имело брутто-формулу $(C_{10}H_8O_3)_n$. Простейший анализ масс-спектра показал наличие молекулярного пика с массовым числом 176. Это говорило о том, что в приведенной брутто-формуле $n = 1$, и дополнительно подтверждало данные анализа о брутто-формуле $C_{10}H_8O_3$.

[1] Задачи на комплексное применение физико-химических методов для выяснения структур соединений можно найти в кн.: *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., Изд-во МГУ, 1979.

щаяся к поглощению карбонильной группы. Кроме того, присутствовала полоса поглощения 1135 $см^{-1}$. Совокупность этих двух полос позволяла предположить наличие лактонной группировки:



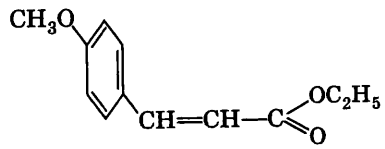
Поглощение высокой интенсивности при 1615 $см^{-1}$ указывало на присутствие сопряженной двойной связи. Очевидно, она могла быть сопряжена с двойной связью C=O, ибо частота карбонильной группы (1745 $см^{-1}$) была несколько занижена. Таким образом, в молекуле, вероятно, присутствовал фрагмент



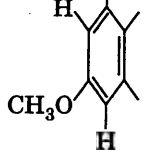
(I)

Две полосы (1565 и 1505 $см^{-1}$) определенно указывали на имеющееся в соединении ароматическое бензольное кольцо. Отсутствие поглощения около 750 $см^{-1}$ исключало моно- и дизамещенное бензольное кольцо и позволяло предположить три- и более замещенное производное бензола.

Очень широкое поглощение в УФ-области, имеющее тонкую структуру (λ_{max} = 320 нм, lg ε = 4,1), свидетельствовало о присутствии сложной сопряженной системы. Из анализа литературных данных следовало, что УФ-спектр исследуемого соединения практически подобен спектру этилового эфира *п*-метоксикоричной кислоты:

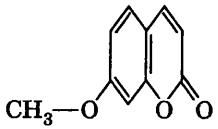


Данные ПМР-спектроскопии показали наличие CH_3-группы, связанной через кислород с бензольным кольцом (δ = 3,85 м. д.), и трех ароматических протонов, один из которых изолированный (δ = 6,85 м. д.), а два других находятся рядом (δ = 6,8 и 7,4 м. д.), и, наконец, двух этиленовых протонов, находящихся в *цис*-положении (δ = 6,25 и 7,65 м. д.).



(II)

Фрагмент (I) содержит три атома углерода, два атома кислорода и два атома водорода, т. е. имеет брутто-формулу $C_3H_2O_2$, а брутто-формула фрагмента (II) C_7H_6O. Сложив брутто-формулы фрагментов (I) и (II), мы получаем $C_{10}H_8O$, т. е. брутто-формулу исследуемого соединения. Это говорит о том, что в соединении не присутствуют никакие другие фрагменты. Соединив полученные фрагменты, можно было сделать заключение о том, что исследуемое соединение имеет структуру 7-метоксикумарина

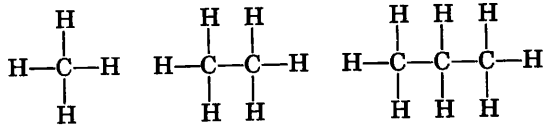


что и оказалось в действительности.

Предельными углеводородами (алканами) называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только σ-связями, и не содержащие циклов. В алканах атомы углерода находятся в степени гибридизации sp^3.

1. Понятие о гомологическом ряде

Простейшим соединением этого класса является метан — углеводород, содержащий один атом углерода и четыре атома водорода. Рассматривая формулу этана — предельного углеводорода с двумя атомами углерода, мы видим, что с формальных позиций он как бы образован из метана: разорвана одна из эквивалентных связей С—Н и вместо разрыва вставлена группа $—CH_2—$. Точно так же из этана может быть образован предельный углеводород с тремя атомами углерода — пропан и т. д.:



метан этан пропан

Такой ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, в котором отдельные члены ряда отличаются друг от друга лишь числом групп $—CH_2—$, называется *гомологическим рядом*. В данном случае речь идет о гомологическом ряде алканов.

Понятие гомологического ряда оказалось очень важным для развития органической химии. Дело в том, что у членов

одного члена гомологического ряда, можно с большой степенью вероятности утверждать, что такого же типа превращения протекают и с остальными членами данного ряда.

Это еще раз подчеркивает, что свойства органического соединения определяются в основном функциональной группой, что дает возможность систематизировать реакции по гомологическим рядам, или, как часто говорят, по классам органических соединений. Функциональной группой обычно считают наиболее легко изменяющуюся в реакциях часть молекулы органического соединения, как правило, содержащую атомы и группы, отличные от С и Н, или кратные связи.

Для любого гомологического ряда может быть выведена общая формула, отражающая соотношение между атомами углерода и водорода у членов этого ряда; такая формула называется *общей формулой гомологического ряда*. Рассмотрев структурную формулу любого члена гомологического ряда предельных углеводородов с неразветвленной углеродной цепью, мы видим, что его молекула состоит из n групп $—CH_2—$ и еще двух атомов водорода у концевых групп. Таким образом, на n атомов углерода в ней приходится $(2n + 2)$ атомов водорода,

Таблица 19. **Некоторые члены гомологического ряда алканов**

Формула	Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
CH_4	Метан	−184	−162	—
C_2H_6	Этан	−172	−88	—
C_3H_8	Пропан	−190	−42	—
C_4H_{10}	Бутан	−135	−0,5	—
изо-C_4H_{10}	Изобутан	−140	−10	—
C_5H_{12}	Пентан	−132	36	0,6261
изо-C_5H_{12}	Изопентан	−161	28	0,6197
нео-C_5H_{12}	Неопентан	−20	10	—
C_6H_{14}	Гексан	−94	69	0,6603
C_7H_{16}	Гептан	−90	98	0,6838
$C_{10}H_{22}$	Декан	−30	174	0,7301
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	10	271	0,7689
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	37	348	—

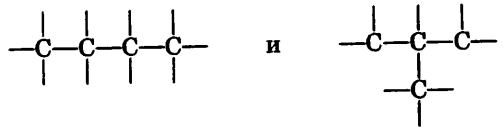
дельных углеводородов и т. п.

2. Изомерия

Если два или больше индивидуальных веществ имеют одинаковый количественный состав, т. е. одинаковую молекулярную формулу, но отличаются друг от друга какими-то химическими или физическими свойствами, то в общем случае они называются *изомерами*.

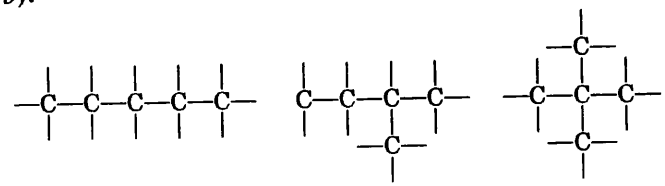
В курсе органической химии мы встретимся с различного типа изомерией. Одним из типов изомерии является *структурная изомерия*, когда изомеры отличаются друг от друга порядком связей между отдельными атомами в молекуле.

В метане, этане и пропане существует только один-единственный порядок связей между атомами. Но уже четыре атома углерода могут быть соединены двумя различными способами:



В обоих случаях углеводороды имеют одну и ту же молекулярную формулу C_4H_{10}. Однако в первом случае все четыре атома углерода образуют неразветвленную, или нормальную, цепь, а во втором — разветвленную на конце, или цепь *изо*-строения. Это разные вещества: бутан и изобутан, которые имеют различные физические константы (см. табл. 19).

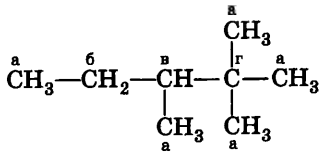
Для углеводорода C_5H_{12} существуют уже три изомера (см. табл. 19):



пентан изопентан неопентан

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле углеводорода число изомеров быстро растет: для C_6 оно равно 5;

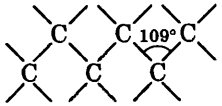
Рассмотрим разветвленный углеводород такого строения:



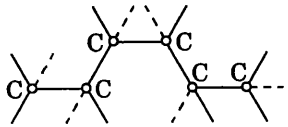
2, 2, 3-триметилпентан

В этом углеводороде имеются атомы углерода четырех различных типов. Атомы, обозначенные значком $C^{а}$, соединены с одним углеродным атомом, они называются *первичными*, соответственно называются первичными и три атома водорода у первичного углеродного атома. Атом углерода, обозначенный значком $C^{б}$, соединен с двумя атомами углерода, он называется *вторичным*, а два атома водорода у него называются вторичными атомами водорода. Атом $C^{в}$ называется *третичным*, как и единственный атом водорода при нем; а атом углерода $C^{г}$ — *четвертичным*.

Понятие о конформации. Даже в углеводородах с нормальной цепью атомы углерода не располагаются по прямой и цепь имеет следующий вид:



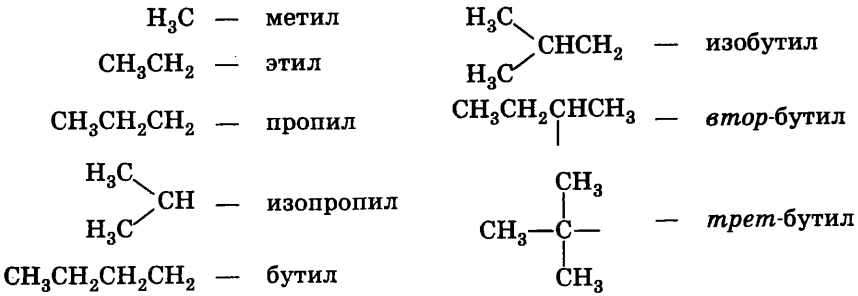
В таких системах поворот вокруг связи С—С совершается сравнительно легко (см. гл. 1), поэтому углеводородная цепь может принимать разные формы — *конформации*. Самой выгодной с энергетической точки зрения оказывается конформация такого типа:



Определяют конформацию молекулы имеющиеся заместители и особенно функциональные группы. Конформационные формы сравнительно легко переходят друг в друга и поэтому не являются различными соединениями — это разные формы молекул одного и того же вещества (см. гл. 10, разд. 3).

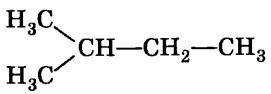
тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан. За основу названий следующих гомологов берут греческое числительное, соответствующее числу атомов углерода, и окончание *-ан* (см. табл. 19). В случае углеводородов с разветвленной цепью атомов углерода название усложняется.

Если от молекулы предельного углеводорода отнять один атом водорода, то остаток называется *радикалом* или *алкилом* (не следует путать номенклатурное понятие радикал с истинными свободными радикалами — соединениями с неспаренными электронами). Название радикала образуют из названия соответствующего алкана, заменяя окончание *-ан* на *-ил*. Ниже перечислены наиболее простые алкилы, содержащие до четырех углеродных атомов:

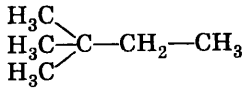


В приведенных названиях *втор-* (вторичный) и *трет-* (третичный) указывают, у какого атома углерода находится свободная валентность.

Приставка *изо-* используется для названия соединений или радикалов, в которых две метильные группы находятся на одном конце цепи углеродных атомов, не имеющей других ответвлений; приставка *нео-* указывает на наличие трех метильных групп на конце неразветвленной цепи:



изопентан



неогексан

Номенклатура ИЮПАК (систематическая номенклатура). По номенклатуре ИЮПАК названия предельных углеводородов характеризуются суффиксом *-ан*. Первые четыре

имеют следующие названия:

CH_4	—	метан	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	—	гептан
CH_3CH_3	—	этан	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	—	октан
$CH_3CH_2CH_3$	—	пропан	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	—	нонан
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	—	бутан	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	—	декан
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	—	пентан	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	—	ундекан
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	—	гексан	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	—	додекан

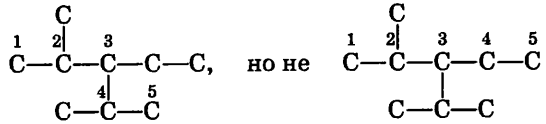
Названия предельных углеводородов с разветвленными цепями строятся следующим образом.

1. За основу названия данного соединения берут название углеводорода, соответствующее числу углеродных атомов главной цепи. Главной цепью углеродных атомов считают:

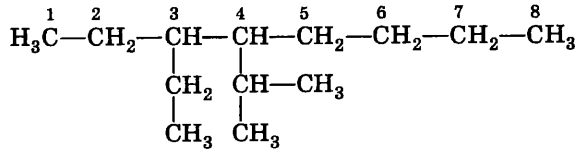
1) самую длинную;

2) самую сложную (с максимальным числом разветвлений).

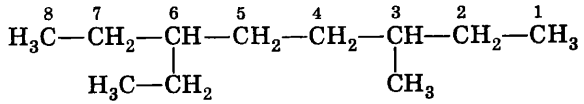
Если в углеводороде можно выделить две или несколько одинаково длинных цепей, то за главную выбирают ту из них, которая имеет наибольшее число разветвлений:



2. После установления главной цепи необходимо перенумеровать углеродные атомы. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе примыкает любой из алкилов. Если разные алкилы находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, то нумерацию определяет алкил по алфавитному признаку. Например:

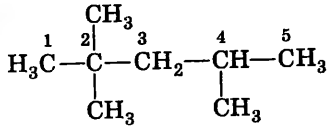


4-изопропил-3-этилоктан (начало нумерации определяет этил)

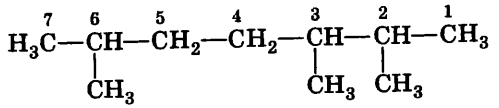


3-метил-6-этилоктан (начало нумерации определяет метил)

больше:



2,2,4-триметилпентан



2,3,6-триметилгептан

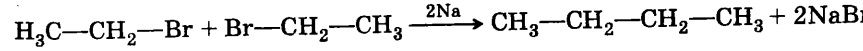
Называя соединение, сначала перечисляют заместители в алфавитном порядке[1], причем перед названием радикала ставят цифру, соответствующую номеру углеродного атома главной цепи, при котором находится данный радикал. После этого называют углеводород, соответствующий главной цепи углеродных атомов, отделяя слово от цифр дефисом.

Если углеводород содержит несколько одинаковых радикалов, то число их обозначают греческим числительным (ди, три, тетра и т. д.) и ставят перед названием этих радикалов, а их положение указывают, как обычно, цифрами, причем цифры разделяют запятыми, располагают в порядке их возрастания и ставят перед названием данных радикалов, отделяя их от него дефисом.

4. Методы получения

Главным природным источником предельных углеводородов является нефть, а для первых членов гомологического ряда — природный газ. Однако выделение индивидуальных соединений из нефти или продуктов ее крекинга — весьма трудоемкая, а часто и невыполнимая задача, поэтому приходится прибегать к синтетическим методам получения.

Методы получения алканов. 1. Алканы образуются при действии металлического натрия на моногалогенопроизводные (*реакция Вюрца*):



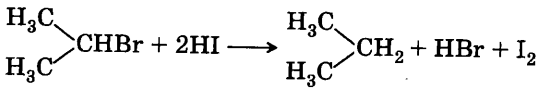
[1] Числительные (*ди*, *три* и т. д.), а также приставки (*изо-*, *втор-*, *орто-* и т. д.) при этом не принимают во внимание.

$$3C_2H_5I + 3CH_3CH_2CH_2I \xrightarrow{6Na} C_4H_{10} + C_5H_{12} + C_6H_{14} + 6NaI$$

2. Алканы могут быть получены при восстановлении алкенов или алкинов водородом в присутствии катализаторов (см. гл. 5 и 6):

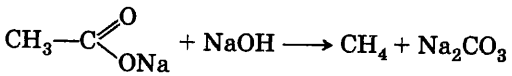
$$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H_2/Pt,\ Pd,\ Ni} H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

3. Самые разнообразные производные алканов могут быть восстановлены при высокой температуре иодоводородной кислотой:



Однако в этих случаях иногда наблюдается частичная изомеризация углеродного скелета — образуются более разветвленные алканы.

4. Алканы могут быть получены при сплавлении солей карбоновых кислот со щелочью. Образующийся при этом алкан содержит на один атом углерода меньше, чем исходная карбоновая кислота:



Метод получения метана. Метан может быть получен гидролизом карбида алюминия:

$$Al_4C_3 \xrightarrow{12H_2O} 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

5. Физические свойства

Согласно теории строения А. М. Бутлерова, физические свойства веществ зависят от их состава и строения. Рассмотрим на примере предельных углеводородов изменение физических свойств в гомологическом ряду (см. табл. 19).

Четыре первых члена гомологического ряда, начиная с метана, — газообразные вещества. Начиная с пентана и выше нормальные углеводороды представляют собой жидкости

Температура плавления нормальных углеводородов в гомологическом ряду увеличивается медленно. Начиная с углеводорода $C_{16}H_{34}$ высшие гомологи при обычной температуре — твердые вещества.

Температура кипения у всех разветвленных алканов ниже, чем у нормальных алканов, и притом тем ниже, чем более разветвлена углеродная цепь молекулы. Это видно, например, из сравнения температур кипения трех изомерных пентанов. Наоборот, температура плавления оказывается самой высокой у изомеров с максимально разветвленной углеродной цепью. Так, из всех изомерных октанов лишь гексаметилэтан $(CH_3)_3C{-}C(CH_3)_3$ является твердым веществом уже при обычной температуре (т. пл. 104 °С). Эти закономерности объясняются следующими причинами.

Превращению жидкости в газ препятствуют ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между атомами отдельных молекул. Поэтому чем больше атомов в молекуле, тем выше температура кипения вещества, следовательно, в гомологическом ряду температура кипения должна равномерно расти. Если сравнить силы взаимодействия молекул *н*-пентана и неопентана, то ясно, что эти силы больше для молекулы с нормальной цепью углеродных атомов, чем для разветвленных, так как в молекуле неопентана центральный атом вообще выключен из взаимодействия.

Главным фактором, влияющим на температуру плавления вещества, является плотность упаковки молекулы в кристаллической решетке. Чем симметричнее молекула, тем плотнее ее упаковка в кристалле и тем выше температура плавления (у *н*-пентана −132 °С, у неопентана −20 °С).

6. Химические свойства

Предельные углеводороды при обычных условиях обладают большой химической инертностью. Это объясняется тем, что все σ-связи углерод — углерод и углерод — водород в них весьма прочны (энергии этих связей порядка 380 кДж/моль). К реакциям присоединения они вообще не способны вслед-

единения, на предельные углеводороды не действует при комнатной температуре. Сильные окислители (например, перманганат калия) при комнатной температуре тоже не действуют на алканы.

При сравнительно невысоких температурах протекает лишь небольшое число реакций, при которых происходит замена атомов водорода предельных углеводородов на различные атомы и группы, — *реакции замещения*.

Окисление. Окислители, даже такие, как хромовая смесь и перманганат калия, при обычных температурах не действуют на предельные углеводороды с нормальной углеродной цепью. Легче окисляются углеводороды, в молекулах которых имеется третичный атом углерода.

При температуре выше 300 °С предельные углеводороды воспламеняются и сгорают с образованием CO_2 и H_2O:

$$C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O$$

При температуре около 200 °С алканы окисляются кислородом воздуха в присутствии марганцевых катализаторов, образуя кислородсодержащие вещества с меньшим числом атомов углерода в молекуле; следовательно, при этом происходит не только окисление, но и расщепление молекул углеводородов.

При очень высоких температурах в промышленности реализован процесс взаимодействия метана с водой:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Получающаяся смесь газов идет на синтез синтола (см. с. 161).

Теплота сгорания. Теплота сгорания ΔH определяется как количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в реакции при постоянном давлении. Когда теплота выделяется (экзотермическая реакция), ΔH используется с отрицательным знаком; в случае эндотермических реакций (проходящих с поглощением теплоты) ΔH используется с положительным знаком. Так, например, реакция горения метана является сильно экзотермической:

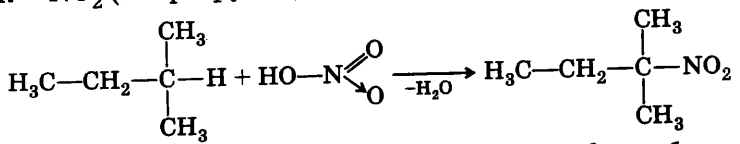
$$CH_4\,(г) + 2O_2\,(г) \longrightarrow CO_2\,(г) + 2H_2O\,(г);\ \Delta H = -804\ кДж/моль$$

Можно рассчитать теплоты реакции из энергии связей, используя разницы между теплотами, необходимыми для разрыва связей в реагентах,

$$2O_2\,(г) \longrightarrow 4O\,(г),\quad \Delta H = 2 \cdot 498 = 996\ кДж/моль$$
$$C\,(г) + 2O\,(г) = CO_2\,(г),\quad \Delta H = -2 \cdot 804^1 = -1608\ кДж/моль$$
$$2O\,(г) + 4H\,(г) = 2H_2O\,(г),\quad \Delta H = -4 \cdot 461 = -1844\ кДж/моль$$

В результате ΔH реакции будет равна $1656 + 996 - 1608 - 1844 = -800$ кДж/моль, что не так сильно отличается от экспериментального значения.

Нитрование. Азотная кислота при обычной температуре почти не действует на предельные углеводороды; при нагревании же действует главным образом как окислитель. В 1889 г. М. И. Коновалов — ученик В. В. Марковникова — нашел, что при нагревании (около 140 °С) и под давлением разбавленная азотная кислота действует как нитрующий агент, т. е. один из атомов водорода предельного углеводорода замещается на остаток $—NO_2$ (нитрогруппа) и выделяется вода:



изопентан — 2-нитро-2-метилбутан

Эта реакция радикального типа и подчиняется тем же закономерностям, что и реакция галогенирования, т. е. в случае несимметричной, разветвленной молекулы легче всего замещается водород у третичного атома, затем у вторичного и труднее всего у первичного атома углерода (см. далее).

Радикальное галогенирование. Простейшая реакция между метаном и хлором должна была бы приводить к образованию хлористого метила. Однако заранее нельзя с уверенностью сказать, будет ли проходить реально этот процесс. Прежде всего для этого надо знать константу равновесия этой реакции и пойдет ли реакция с удовлетворяющей нас скоростью. Напишем уравнение реакции:

$$CH_4 + Cl_2 \rightleftarrows CH_3Cl + HCl$$

для него $K = \dfrac{[CH_3Cl][HCl]}{[CH_4][Cl_2]}$. В общем, если $K < 1$, то реакция протекает справа налево, а если $K > 1$, то слева направо.

[1] Значение для CO_2 (сравнить с табл. 2).

при столкновении молекул метана и хлора непосредственно. Однако отсутствие реакции при 100 °С в темноте подтверждает, что этот механизм не реализуется. Все другие возможные механизмы являются стадийными. Например:

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot \quad \text{медленно} \qquad (1)$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + H\cdot \quad \text{медленно} \qquad (2)$$

$$CH_3\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl \quad \text{быстро} \qquad (3)$$

$$Cl\cdot + H\cdot \longrightarrow HCl \quad \text{быстро} \qquad (4)$$

Реакции (3) и (4), безусловно, быстрые стадии, так как идут с участием высокореакционноспособных радикалов. При температурах ниже 100 °С обычно не рвутся связи с энергиями разрыва больше 146 кДж/моль. Энергия разрыва связи Cl—Cl равна 239 кДж/моль, а связи CH_3—H — 415 кДж/моль (см. табл. 2). Таким образом, медленные стадии (1) и (2) тоже не могут реализоваться в условиях умеренных температур и в темноте. Квант же ультрафиолетового излучения имеет энергию, достаточную для разрыва связи Cl—Cl и реализации стадии (1).

Образовавшийся на стадии (1) атом хлора уже может оторвать атом водорода от метана по схеме

$$CH_4\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$

Свободный метильный радикал отрывает затем атом хлора от молекулы хлора, образуя хлористый метил и новый атом хлора:

$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

Крайне важно, что в этой в общем экзотермической реакции вместо атома хлора, расходуемого на второй стадии, появляется на третьей стадии другой атом хлора.

Процессы такого типа называются *цепными реакциями*, поскольку в принципе один радикал хлора может вызвать (инициировать) хлорирование бесконечно большого числа молекул метана, действуя по описанному выше механизму цикла превращений.

На практике течение цепных реакций ограничивается так называемыми процессами обрыва цепи, при которых радикалы, реагируя один с другим, выбывают из процесса, например

$$2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2 \qquad 2CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6$$

вавшегося HI) последовательно замещают атомы водорода в предельных углеводородах:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$$

В реакцию фотохимического хлорирования вступают все алканы, но в случае более сложных структур образуется крайне разнообразная смесь хлорпроизводных. Во всех случаях хлорирование преимущественно происходит по третичному атому углерода, затем по вторичному и потом по первичному. Это связано с тем, что стадией, определяющей скорость реакции, является атака радикала Cl· на связь C—H. Так как третичные радикалы более стабильны (обладают меньшей свободной энергией), чем вторичные и тем более первичные, то галоген и атакует преимущественно связь третичного атома углерода с водородом.

Радикал хлора очень активный реагент, и его селективность выражена не очень ярко. Радикал брома гораздо менее реакционноспособен (примерно в 10^5 раз), и его селективность гораздо выше. При радикальном бромировании изобутана можно получить практически чистый *трет*-бромистый бутил. В общем случае, чем меньше реакционная способность агента, тем выше его селективность.

Сульфохлорирование. Эта реакция имеет большое значение в производстве моющих средств (см. гл. 18). Тяжелые фракции *синтина* (смесь синтетических углеводородов C_{12}—C_{18}) в условиях ультрафиолетового облучения подвергаются совместному действию Cl_2 и SO_2. Образующиеся сульфонилхлориды при омылении щелочами дают соли сульфокислот:

$$\text{а)}\ Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$

$$\text{б)}\ CH_3(CH_2)_{10}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl\cdot} \underset{\text{смесь радикалов}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2\cdot}$$

$$\text{в)}\ CH_3(CH_2)_{10}CH_2\cdot \xrightarrow{+SO_2} CH_3(CH_2)_{10}CH_2{-}SO_2\cdot \xrightarrow[-Cl\cdot]{+Cl_2}$$

$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2{-}SO_2Cl \xrightarrow[-NaCl]{+2NaOH} \underset{\substack{\text{натриевая соль}\\ \text{додекан-сульфокислоты}\\ \text{(моющее средство)}}}{CH_3(CH_2)_{10}{-}CH_2SO_3Na}$$

Реакция сульфохлорирования, как и реакция радикального галогенирования, является цепной реакцией.

исследуемое соединение к классу алканов.

Алканы не поглощают в УФ-области выше 200 нм. Для ИК-спектров алканов характерны следующие типичные полосы поглощения: ν_{C-H} = = 2850—3000 $см^{-1}$; δ_{C-H} в CH_3-группах равно 1380 $см^{-1}$; δ_{C-H} в CH_2-группах — 1460—1470 $см^{-1}$.

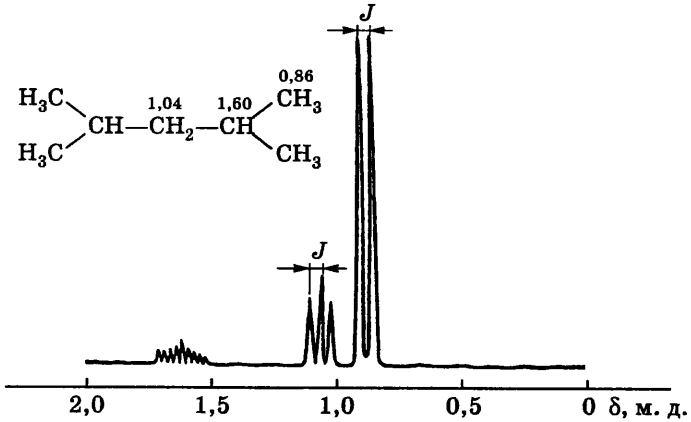


Рис. 53. ПМР-спектр 2,4-диметилпентана (J = 7,6 Гц)

Протоны алканов в ПМР-спектрах лежат в сильных полях (0,8—1,7 м. д.): протоны метильных групп CH_3R в области 0,8—1,4 м. д., протоны метиленовых групп CH_2R в области 1—1,2 м. д., а протоны метиновых групп $>CHR$ в области 1,5—1,7 м. д. На рис. 53 приведен ПМР-спектр 2,4-диметилпентана. На нем отчетливо виден дублет протонов четырех эквивалентных CH_3-групп (0,86 м. д.) с интенсивностью 12 протонов. Дублет обусловлен расщеплением сигнала на соседней СН-группе (J = 7,6 Гц). Эквивалентные протоны двух СН-групп дают сложный мультиплет в области 1,60 м. д. из-за расщепления на соседних CH_3- и CH_2-группах (интенсивность 2 протона). Группа CH_2 дает ясно выраженный триплет 1,04 м. д. (J = 7,6 Гц) из-за расщепления на соседних эквивалентных СН-группах (интенсивность 2 протона).

8. Нефть и ее переработка

Состав нефти. Главным природным источником предельных углеводородов является нефть. Состав нефти различается в зависимости от месторождения, однако все нефти при

разветвленные алканы до C_5, в основном пропан и бутаны. Природный газ из газовых месторождений состоит в основном из метана и этана.

Бензин авиационный (т. кип. 40—180 °С) содержит углеводороды C_6—C_{10}. В бензине обнаружено более 100 индивидуальных соединений, в число которых входят нормальные и разветвленные алканы, циклоалканы и алкилбензолы (арены).

Реактивное топливо (т. кип. 150—280 °С).

Керосин тракторный (т. кип. 110—300 °С) содержит углеводороды C_7—C_{14}.

Дизельное топливо (т. кип. 200—330 °С), в состав которого входят углеводороды C_{13}—C_{18}, в больших масштабах подвергается крекингу, превращаясь в алканы (и алкены) с меньшей молекулярной массой (см. ниже).

Смазочные масла (т. кип. 340—400 °С) содержат углеводороды C_{18}—C_{25}.

Парафин (т. кип. 320—500 °С) содержит углеводороды C_{26}—C_{38}, из которых выделяют вазелин. Остаток после перегонки обычно называют *асфальтом* или *гудроном*.

Помимо углеводородов самых различных классов в нефти содержатся кислородные, сернистые и азотсодержащие вещества, иногда их суммарное содержание доходит до нескольких процентов.

В настоящее время наиболее признанной является теория органического происхождения нефти как продукта превращения растительных и животных остатков. Это подтверждается тем, что в образцах нефтей были найдены остатки порфиринов (см. гл. 23), стероиды растительного и животного происхождения и так называемый хемофоссилий — разнообразные фрагменты органических молекул природного происхождения, содержащиеся в планктоне.

Хотя общепризнано, что нефть является наиболее ценным природным источником химического сырья, до сих пор основное количество нефти и нефтепродуктов сгорает в двигателях внутреннего сгорания (бензин), дизелях и реактивных двигателях (керосин).

малых габаритах и массе, стараются увеличить степень сжатия горючей смеси в цилиндре. Однако в быстроходных четырехтактных двигателях, работающих с принудительным зажиганием, при этом иногда происходит преждевременное воспламенение смеси — *детонация*. Она снижает мощность мотора и ускоряет его износ. Это явление связано с составом жидкого топлива, так как углеводороды разного строения при использовании их в качестве моторного топлива ведут себя различно. Наихудшие показатели — у парафинов нормального строения.

За стандарт горючего вещества с большой способностью к детонации принят нормальный гептан. Чем больше разветвлена углеродная цепь парафинового углеводорода, тем лучше протекает сгорание его в цилиндре и тем большей степени сжатия горючей смеси можно достичь. В качестве стандарта моторного топлива принят 2,3,4-триметилпентан, имеющий техническое название «изооктан», с хорошими антидетонационными свойствами. Составляя в различных пропорциях смеси этого октана с *н*-гептаном, сравнивают их поведение в моторе с поведением испытуемого бензина. Если смесь, содержащая 70% изооктана, ведет себя так же, как исследуемый бензин, то говорят, что последний имеет *октановое число* 70 (октановое число изооктана принято за 100; октановое число *н*-гептана принято равным нулю).

Одним из путей повышения детонационной стойкости топлива для двигателей с зажиганием от искры является применение *антидетонаторов*. Антидетонаторы — это вещества, которые добавляют к бензинам (не более 0,5%) для улучшения антидетонационных свойств. Достаточно эффективным антидетонатором являлся тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$, который в данное время запрещен к использованию.

В настоящее время найдены новые антидетонаторы на основе марганецорганических соединений типа циклопентадиенилпентакарбонилмарганца $C_5H_5Mn(CO)_5$: они менее токсичны и обладают лучшими антидетонационными свойствами. Добавление этих детонаторов к хорошим сортам бензина позволяет получать топливо с октановым числом 135.

Для ракетных и дизельных двигателей, наоборот, наиболее ценны топлива с нормальной цепью углеродных атомов, обладающие наиболее низкой температурой воспламенения. Эту характеристику принято оценивать *цетановым числом*. Цетановое число 100 имеет углеводород *н*-$C_{16}H_{34}$, а цетановое число 0 — 1-метилнафталин.

В двигателях внутреннего сгорания бензин никогда не сгорает полностью. В выхлопных газах содержатся продукты неполного окисления углеводородов, CO и оксид азота (II), образующиеся по реакции:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\sim 1200\ ^\circ C} 2NO \qquad 2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O\cdot \qquad 2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$O\cdot + O_2 \longrightarrow O_3$$

Все эти продукты образуют смог, являющийся одним из сильнейших загрязнителей атмосферы. Последним достижением в области предотвращения образования смога являются каталитические конверторы, помещаемые в выхлопные системы. Катализаторы из металлов платиновой группы доокисляют CO и продукты неполного сгорания бензина до CO_2 и способствуют уменьшению загрязнения окружающей среды.

Синтез углеводородов из CO + H_2. Пропуская над мелко раздробленным никелем смесь оксида углерода (II) и водорода при 250 °C, можно получить метан:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

Если эту реакцию проводить при давлении 100—200 атм и температуре до 400 °C, получается смесь, состоящая главным образом из кислородсодержащих продуктов, среди которых преобладают спирты; смесь эта была названа *синтолом*.

При применении железо-кобальтовых катализаторов и температуре 200 °C образуется смесь алканов — *синтин*:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Синтин и синтол являются продуктами многотоннажного органического синтеза и широко используются в качестве сырья для многих химических производств.

Клатраты. Синтин и бензиновые фракции нефти состоят из смесей углеводородов нормального строения и с разветвленными цепями. Найден эффективный метод разделения органических соединений с нормальными цепями и разветвленными, получивший в общем случае название *метода клатратного разделения*. Для разделения углеводородов была использована мочевина. Кристаллы мочевины построены таким образом, что внутри кристаллов имеются узкие шестигранные каналы. Диаметр этих каналов таков, что внутрь их может пройти и задержаться за счет адсорбционных сил только углеводород нормального строения. Поэтому при обработке смеси органических соединений мочевиной (или некоторыми другими соединениями) вещества с нормальной цепью углеродных атомов кристаллизуются вместе с ней в виде комплексов. Этот метод будет иметь, безусловно, очень большое будущее, когда будет найдено большее число эффективных клатратообразователей.

продуктов связано с содержанием в данной нефти соответствующих фракций и их химическим составом. Поэтому наряду с прямой перегонкой в нефтеперерабатывающей промышленности получили очень широкое распространение процессы вторичной переработки газов, различных дистиллятов и нефтяных остатков, позволяющие увеличить выход бензинов и улучшить их качество. Среди многочисленных современных процессов нефтепереработки, главным образом каталитических, сохраняет свое значение и чисто термический метод деструктивной переработки — *крекинг*.

При нагревании алканов до температуры около 500 °С происходит разрыв связей С—С, причем в осколках (радикалах) водород перераспределяется так, что получается смесь алкана и алкена:

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 + CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

На этой схеме изображен лишь один из возможных процессов. Связи С—С в молекуле практически равноценны, и разрыв может произойти в любом месте молекулы. Таким образом, при крекинге *н*-нонана образуется сложная смесь алканов и алкенов от C_1 до C_8.

Наиболее перспективны методы каталитического крекинга (на алюмосиликатных катализаторах). При каталитическом крекинге помимо превращения длинных углеводородов в алканы и алкены с короткими цепями происходит изомеризация углеродного скелета с образованием преимущественно разветвленных молекул:

$$3н\text{-}C_6H_{14} \xrightarrow[500\ ^\circ C]{[Al_2O_3]} H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 +$$

$$+ H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$$

Каталитический крекинг проходит с образованием карбкатионов (см. гл. 2, разд. 5), которые перегруппировываются

Если простая перегонка нефти дает не более 20% бензина, о в случае применения каталитического крекинга его количество может достигать 80%. Первоначально процесс крекинга разрабатывался и осуществлялся для получения ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилола, необходимых для производства разнообразных химических продуктов. Одно из важнейших назначений крекинга помимо получения высокооктанового бензина — получение газообразного непредельного сырья (этилен, пропилен, бутилены) для химической переработки. Сырьем для крекинга теперь служат не только нефтяные фракции, но и природные газы, так как в условиях крекинга может происходить не только разрыв связей С—С, но и образование новых.

Углеводороды, в молекуле которых помимо простых σ-связей углерод — углерод и углерод — водород имеются углерод-углеродные π-связи (см. гл. 1), называются *непредельными*. Так как образование π-связи формально эквивалентно потере молекулой двух атомов водорода, то непредельные углеводороды содержат на $2n$ атомов водорода меньше, чем предельные, где n — число π-связей:

$$\underset{\text{предельный углеводород (гексан)}}{C_6H_{14}} \xrightarrow{-2H} \underbrace{C_6H_{12} \xrightarrow{-2H} C_6H_{10} \xrightarrow{-2H} C_6H_8 \xrightarrow{-2H} C_6H_6}_{\text{непредельные углеводороды}}$$

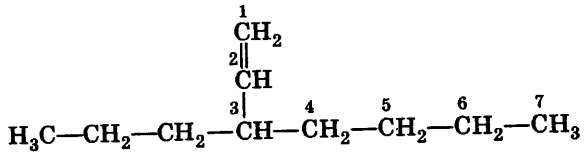
Ряд, члены которого отличаются друг от друга на $(2H)_n$, называется *изологическим рядом*. Так, в приведенной выше схеме изологами являются гексаны, гексены, гексадиены, гексины, гексатриены и т. д.

Углеводороды, содержащие одну π-связь (т. е. двойную связь), называются *алкенами* (*олефинами*) или, по первому члену ряда — этилену, *этиленовыми углеводородами*. Общая формула их гомологического ряда C_nH_{2n}.

1. Номенклатура

В соответствии с правилами ИЮПАК при построении названий алкенов наиболее длинная углеродная цепь, содержащая двойную связь, получает название соответствующего алкана, в котором окончание *-ан* заменено на *-ен*. Эта цепь нумеруется таким образом, чтобы углеродные атомы, участвующие в обра-

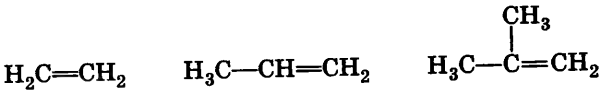
бутен-1 (или 1-бутен)



3-пропилгептен-1 (или 3-пропил-1-гептен)

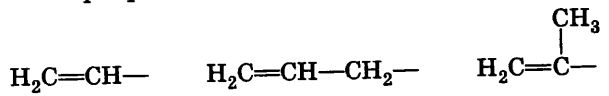
Радикалы называются и нумеруются как и в случае алканов.

Для алкенов сравнительно простого строения разрешается применять более простые названия. Так, некоторые наиболее часто встречающиеся алкены называют, добавляя суффикс *-ен* к названию углеводородного радикала с тем же углеродным скелетом:



этилен — пропилен — изобутилен

Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, получают суффикс *-енил*. Нумерация в радикале начинается от углеродного атома, имеющего свободную валентность. Однако для простейших алкенильных радикалов вместо систематических названий разрешается использовать тривиальные:



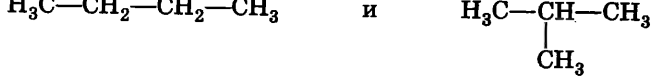
винил, или этенил — аллил, или 2-пропенил — изопропенил, или 1-метилэтенил

Водородные атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными атомами углерода, образующими двойную связь, часто называют *винильными атомами водорода*.

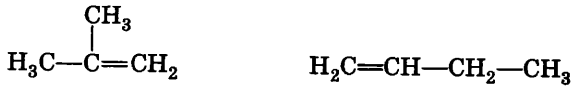
2. Изомерия

Помимо изомерии углеродного скелета, в ряду алкенов появляется еще и изомерия положения двойной связи. В общем виде изомерия такого типа — *изомерия положения замести-*

$H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$ и $H_3C—CH(CH_3)—CH_3$



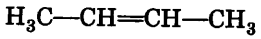
Для алкена C_4H_8 (бутена) возможны три изомера:



$H_3C—C(CH_3)=CH_2$ изобутилен (2-метилпропен-1)

$H_2C=CH—CH_2—CH_3$ бутен-1

$H_3C—CH=CH—CH_3$ бутен-2



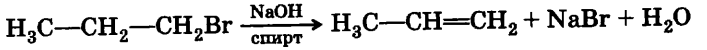
Бутен-1 и бутен-2 являются изомерами положения функции (в данном случае ее роль выполняет двойная связь).

Еще один вид изомерии, появляющийся у соединений, содержащих двойную связь, будет рассмотрен в конце главы.

Строение двойной связи. Электронное строение π-связи было рассмотрено в гл. 1. Дополнительно следует указать на следующее. Энергия разрыва молекулы по двойной связи C=C равна 611 кДж/моль; так как энергия σ-связи C—C равна 339 кДж/моль, то энергия разрыва π-связи равна лишь 611 − 339 = 272 кДж/моль. π-Электроны значительно легче σ-электронов поддаются влиянию, например, поляризующих растворителей или воздействию любых атакующих реагентов (см. гл. 2). Это объясняется различием в симметрии распределения электронного облака σ- и π-электронов. Максимальное перекрывание *p*-орбиталей и, следовательно, минимальная свободная энергия молекулы реализуются лишь при плоском строении винильного фрагмента и при укороченном расстоянии C=C, равном 0,134 нм, т. е. значительно меньшем, чем расстояние между углеродными атомами, связанными простой связью (0,154 нм). С поворотом «половинок» молекулы относительно друг друга по оси двойной связи степень перекрывания орбиталей снижается, что связано с затратой энергии. Следствием этого является отсутствие свободного вращения по оси двойной связи и существование геометрических изомеров при соответствующем замещении у атомов углерода (см. далее разд. 8).

...огеноводород и образуется двойная связь:

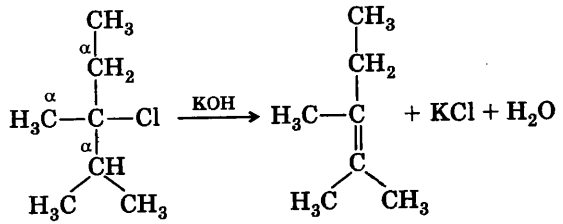
$$H_3C—CH_2—CH_2Br \xrightarrow[\text{спирт}]{NaOH} H_3C—CH=CH_2 + NaBr + H_2O$$



бромистый пропил пропилен

Если в α-положении к атому углерода, связанному с галогеном, находятся третичный, вторичный и первичный атомы водорода, то преимущественно отщепляется третичный атом водорода, в меньшей степени вторичный и в еще меньшей первичный (*правило Зайцева*):

$$H_3C(\alpha)—C(CH_3)(CH_2)(CH)(CH_3)—Cl \xrightarrow{KOH} H_3C—C(CH_3)(CH_2)=C(CH_3)(CH_3) + KCl + H_2O$$

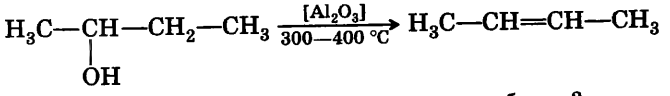


2,3-диметил-3-хлорпентан 2,3-диметилпентен-2

Это связано с термодинамической устойчивостью образующихся алкенов. Чем больше заместителей имеет алкен у винильных атомов углерода, тем выше его устойчивость.

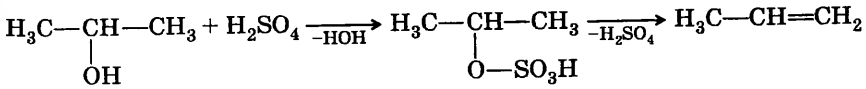
Действие на спирты водоотнимающих средств. 1. Реакция идет при пропускании спиртов над оксидом алюминия при 300—400 °С:

$$H_3C—CH(OH)—CH_2—CH_3 \xrightarrow[300—400\ °C]{[Al_2O_3]} H_3C—CH=CH—CH_3$$



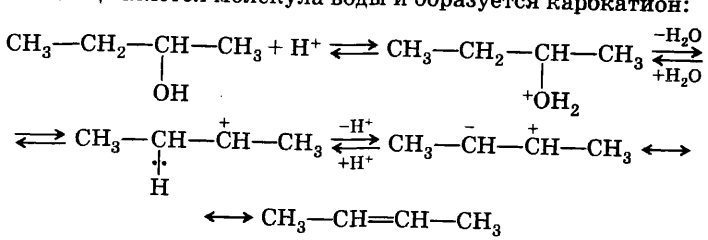
втор-бутиловый спирт бутен-2

2. При действии на спирты серной кислоты в мягких условиях (реакция идет через промежуточное образование эфиров серной кислоты):

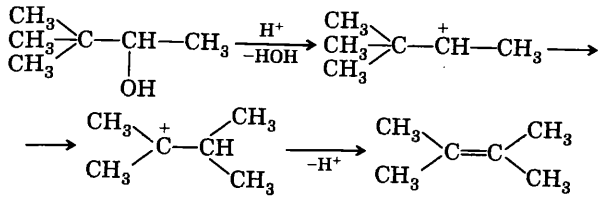


$$H_3C—CH(OH)—CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow[-HOH]{} H_3C—CH(O—SO_3H)—CH_3 \xrightarrow[-H_2SO_4]{} H_3C—CH=CH_2$$

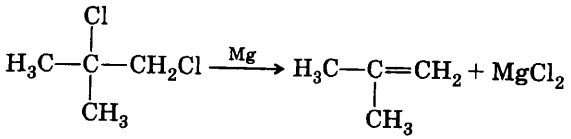
изопропиловый спирт



Образовавшийся карбкатион стабилизируется выбросом протона из соседнего положения с образованием двойной связи (β-элиминирование; см. с. 82). В этом случае тоже образуется наиболее разветвленный алкен (термодинамически более устойчивый). При этом процессе часто наблюдаются перегруппировки карбкатионов, связанные с изомерией углеродного скелета:

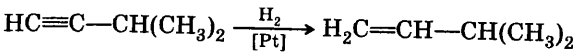


Действие Zn или Mg на дигалогенопроизводные с двумя атомами галогена у соседних атомов углерода:



1,2-дихлор-2-метил-пропан — изобутилен

Гидрирование ацетиленовых углеводородов над катализаторами с пониженной активностью. В качестве катализаторов используют Fe или «отравленные», т. е. обработанные серосодержащими соединениями для понижения каталитической активности, Pt и P:



3-метилбутин-1 — 3-метилбутен-1

Крекинг нефти. По этой реакции получается сложная смесь алкенов (см. гл. 4, разд. 8).

е жидкости (табл. 20).

Таблица 20. **Физические свойства некоторых алкенов**

Формула	Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4
$H_2C=CH_2$	Этилен	−169	−104	0,5660 (при −102 °С)
$H_3CH=CH_2$	Пропилен	−185	−47	0,6090 (при −47 °С)
$H_3CH_2CH=CH_2$	Бутен-1	−130	−5	0,6696 (при −5 °С)
$H_3—CH=CH—CH_3$ (*цис*)	*цис*-Бутен-2	−139	+4	0,6352 (при 0 °С)
$CH_3—CH=CH—CH_3$ (*транс*)	*транс*-Бутен-2	−105	+1	0,6361 (при 0 °С)
$(CH_3)_2C=CH_2$	Изобутилен	−140	−7	0,6407 (при 0 °С)

Все алкены, как и алканы, практически нерастворимы в воде и хорошо растворимы в других органических растворителях, за исключением метилового спирта; все они имеют меньшую плотность, чем вода.

5. Химические свойства

При рассмотрении реакционной способности сложных органических соединений действует общий принцип. В большинстве реакций участвует не «инертный» углеводородный радикал, а имеющиеся функциональные группы и их ближайшее окружение. Это естественно, ибо большинство связей менее прочны, чем связи C—C и C—H, и, кроме того, связи в функциональной группе и вблизи нее наиболее поляризованы.

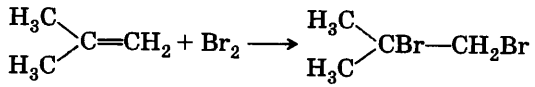
Естественно ожидать, что реакции алкенов будут проходить по двойной связи, которую тоже можно считать функциональной группой, а следовательно, будут реакциями присоединения, а не реакциями замещения, характерными для ранее рассмотренных алканов.

Присоединение водорода. Присоединение водорода к алкенам приводит к образованию алканов:

$$CH_3CH=CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

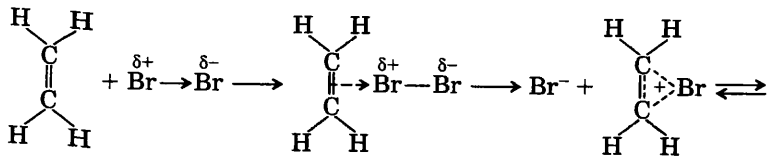
...щесть. Значительно легче присоединение водорода идет при действии иодоводорода, но наиболее удобным способом является присоединение водорода в присутствии катализаторов. Такими катализаторами служат металлы платиновой группы в мелкодисперсном состоянии, сама платина и особенно палладий — уже при обычной температуре. Большое практическое значение имело открытие Сабатье, применившего специально приготовленный мелкораздробленный никель при температуре 150—300 °С и в многочисленных работах показавшего универсальность этого катализатора для целого ряда реакций восстановления.

Присоединение галогенов. Галогены присоединяются к алкенам с образованием вицинальных дигалогенопроизводных, т. е. содержащих атомы галогена у соседних атомов углерода:

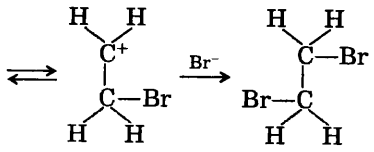


1,2-дибром-2-метилпропан

На первой стадии этой реакции происходит взаимодействие между π-электронами двойной связи и электрофильной частицей галогена с образованием так называемого π-комплекса (I). Далее π-комплекс перегруппировывается в ониевый (бромониевый) ион (II) с отщеплением аниона галогена, находящийся в равновесии с карбкатионом (III). Затем анион атакует ониевый ион с образованием продукта присоединения (IV):

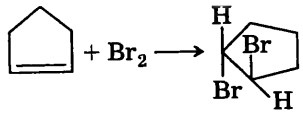


(I) (II)

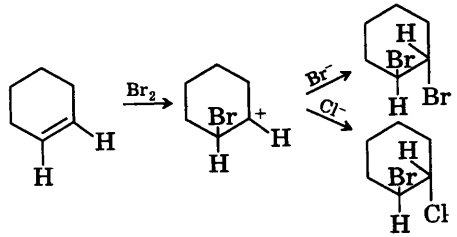


(III) (IV)

...(см. гл. 20), либо на модели алкена, в ... ращение вокруг связи С—С. Так, в случае присоединения Br_2 к циклопентену образуется только *транс*-1,2-дибромциклопентан:



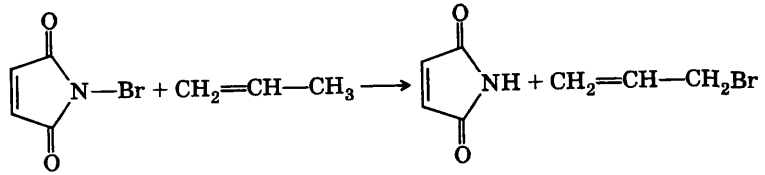
Доказательством двухстадийного присоединения галогена к алкенам является тот факт, что при присоединении Br_2 к циклогексену в присутствии NaCl образуется не только *транс*-1,2-дибромциклогексан, но и *транс*-1-бром-2-хлорциклогексан:



Радикальное галогенирование. В жестких условиях (газовая фаза, 500 °С) галогены не присоединяются по двойной связи, а происходит галогенирование α-положения:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

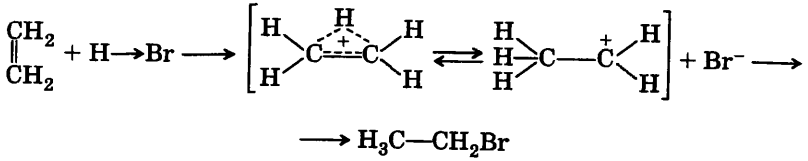
В этом случае реакция идет по радикальному механизму. Бромирование такого типа можно осуществить и с помощью бромсукцинимида:



Присоединение галогеноводородов. Галогеноводороды присоединяются к алкенам с образованием галогеналкилов. Присоединение в случае несимметричных молекул идет

$$H_3C—CH=CH_2 + HBr \longrightarrow H_3C—CHBr—CH_3$$

Эта реакция, как и присоединение брома к этилену, идет после образования π-комплекса через стадию образования протониевого иона:



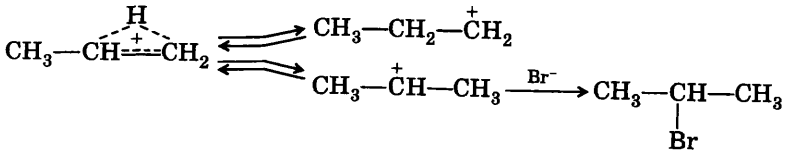
$$\longrightarrow H_3C—CH_2Br$$

В присутствии перекисей бромоводород присоединяется не по правилу Марковникова (*эффект Хараша*):

$$H_3C—CH=CH_2 \xrightarrow[RCOO\cdot]{HBr} H_3C—CH_2—CH_2Br$$

Правило Марковникова объясняется следующим образом. Перед атакой аниона галогена образовавшийся ониевый ион реагирует в виде находящегося с ним в равновесии карбкатиона.

Для пропилена возможно образование первичного и вторичного карбкатионов; естественно, образуется преимущественно более устойчивый вторичный карбкатион, который и стабилизируется присоединением аниона галогена:



Следует обратить внимание на то, что сами продукты присоединения мало отличаются по энергии, но карбкатионы, являющиеся промежуточными частицами, отличаются значительно (рис. 54).

В присутствии перекисей реакция идет не по механизму электрофильного присоединения, как выше, а по радикальному механизму (Хараш). Первой стадией является атака перекисного радикала на молекулу HBr:

$$RCOO\cdot + HBr \longrightarrow RCOOH + Br\cdot$$

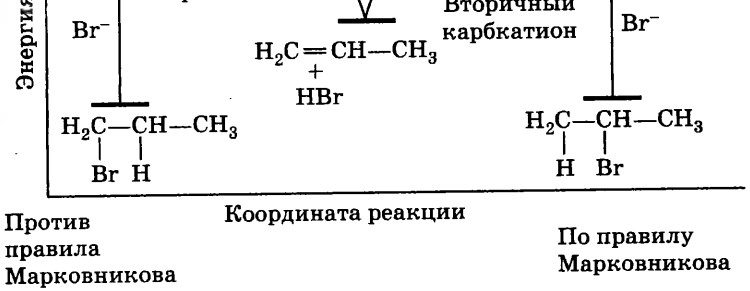


Рис. 54. Энергетическая диаграмма присоединения HBr к пропилену

Возникший радикал брома присоединяется к пропилену с образованием нового радикала:

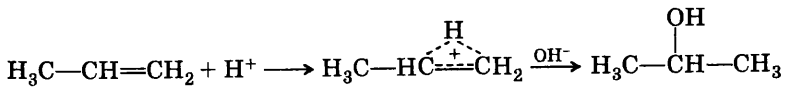
$$CH_3—CH=CH_2 + Br\cdot \longrightarrow \begin{cases} CH_3—CHBr—CH_2\cdot \\ CH_3—\dot{C}H—CH_2Br \end{cases}$$

Последний стабилизируется за счет вырывания водорода из новой молекулы HBr с регенерацией нового радикала брома и т. д.:

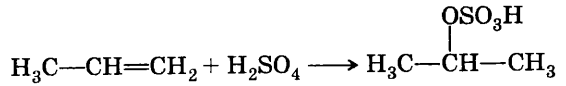
$$CH_3—\dot{C}H—CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2Br + Br\cdot$$

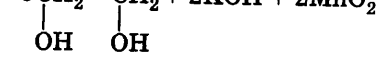
И в этом случае направление процесса определяется устойчивостью радикалов бромпропана: образуется преимущественно более устойчивый, приводя к 1-бромпропану.

Присоединение воды и серной кислоты. В присутствии кислот вода присоединяется по двойной связи по правилу Марковникова:

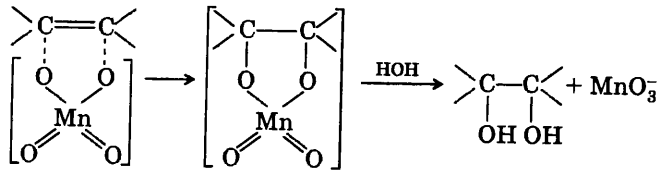


Так же идет реакция и с серной кислотой:

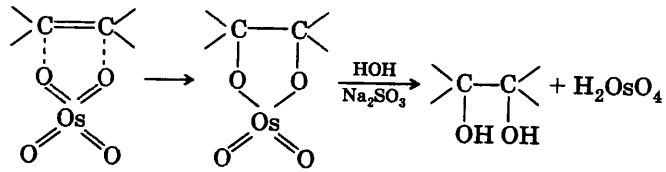




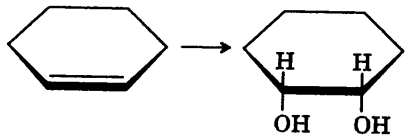
На первой стадии по механизму *цис*-присоединения идет присоединение иона MnO_4^- к кратной связи с последующим гидролитическим расщеплением неустойчивого продукта присоединения и выделения иона MnO_3^-:



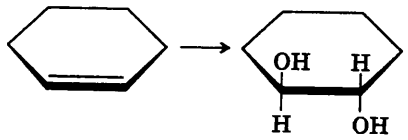
Точно так же идет окисление и часто используемым оксидом осмия (IV):



В обоих случаях реакция идет по схеме *цис*-присоединения:

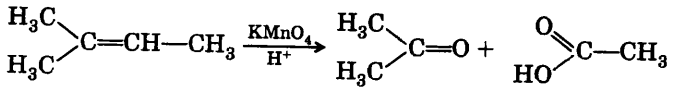


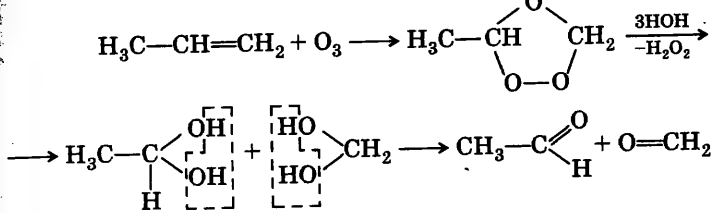
Окисление же надмуравьиной кислотой дает *транс*-диолы (реакция идет через стадию α-окиси):



транс-циклогександиол-1,2

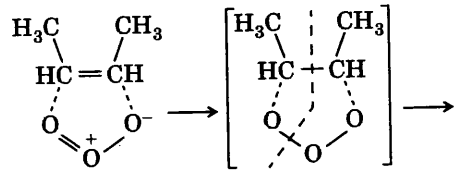
Кислые растворы перманганата окисляют алкены с разрывом цепи по C=C-связи и образованием кислот или кетонов:



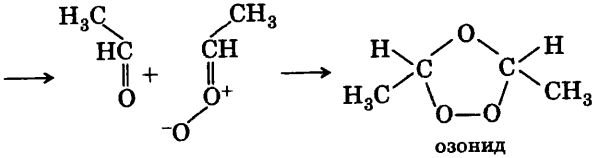


Реакция часто применяется для определения положения двойной связи в молекуле, так как по образующимся карбонильным соединениям можно представить себе и строение исходного алкена.

Реакция идет путем *цис*-циклоприсоединения через стадию неустойчивого мольозонида, который подвергается диссоциации и последующей рекомбинации:



мольозонид



озонид

Полимеризация алкенов. Особо важное значение получила полимеризация этилена и пропилена в полимеры с молекулярной массой около 10^5. До 1953 г. в основном применялась радикальная (инициируемая свободными радикалами) полимеризация, хотя в принципе использовалось и анионное, и катионное инициирование процесса.

После работ Циглера и Натта, которые получили Нобелевскую премию за эти исследования, наиболее широко стала использоваться так называемая *координационная полимеризация*. Простейший «циглеровский» катализатор этого типа состоит из триэтилалюминия и соединений титана (IV). При этом происходит образование полимеров с высокой степенью

$$nH_3CCH{=}CH_2 \longrightarrow \ldots -\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}- \ldots$$

Это придает полимеру большую прочность, и он может даже применяться для изготовления синтетического волокна.

Полиэтилен, получаемый этим способом, представляет собой предельный углеводород с неразветвленной цепью. Он менее эластичен, чем полиэтилен, получаемый при высоких давлениях, но обладает большей твердостью и способен выдерживать воздействие более высоких температур.

Благодаря сочетанию многих ценных свойств полиэтилен имеет очень широкое применение. Он является одним из лучших материалов для изоляции кабелей, для применения в радарной технике, радиотехнике, сельском хозяйстве и др. Из него изготавливают трубы, шланги, сосуды, тару для сельскохозяйственных продуктов и удобрений, пленки различной толщины и многие бытовые предметы. Прочные пленки из полиэтилена начали применяться даже в качестве покрытия дна искусственных каналов для придания им водонепроницаемости.

Теломеризация. Интересен имеющий промышленное применение процесс сополимеризации этилена с тетрахлоридом углерода, названный *теломеризацией*. Если в смесь этилена с CCl_4 внести перекись бензоила или другой инициатор, распадающийся с образованием свободных радикалов, происходит следующий процесс:

$$R\cdot + CCl_4 \longrightarrow RCl + CCl_3\cdot$$

Радикалы $CCl_3\cdot$ инициируют цепную полимеризацию этилена:

$$CCl_3\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

$$CCl_3{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot \text{ и т. д.}$$

При встрече с другой молекулой CCl_4 рост цепи прекращается:

$$CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)_n\cdot + CCl_4 \longrightarrow CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}Cl + CCl_3\cdot$$

Радикал $CCl_3\cdot$ дает начало новой цепи.

Образующиеся низкомолекулярные продукты полимеризации, содержащие на концах цепи атомы галогена, называются *теломерами*. Получены теломеры со значениями $n = 2, 3, 4, \ldots, 15$.

$Cl{-}CH_2CH_2CH_2CH_2 \quad CCl_3 \quad HOH$

6. Методы идентификации двойной связи

Обычно для доказательства присутствия двойных связей в исследуемой молекуле используют реакцию обесцвечивания растворов брома (при этом не должно наблюдаться выделение бромоводорода). Часто применяется и реакция окисления алкенов $KMnO_4$ в нейтральной среде до гликолей; при этом розово-фиолетовый цвет перманганата переходит в бурый цвет MnO_2.

В ИК-спектрах алкенов имеется характеристическая полоса около 1650 см$^{-1}$, соответствующая $\nu_{C=C}$. Кроме того, в спектре присутствуют полосы, связанные с колебаниями связей С—Н. Для концевой группы $=CH_2$ они проявляются при 915 см$^{-1}$, а для групп —СН= при 1000 см$^{-1}$.

Непредельные соединения поглощают в УФ-области при 180—200 нм. Снятие спектров в этой области обычно представляет собой трудную задачу, и поэтому УФ-спектроскопия почти не применяется для идентификации алкенов (за исключением сопряженных полиенов). В ПМР-спектрах винильные протоны поглощают в слабых полях при 4,5—6,5 м. д. Соседние с винильной группой протоны CH_3-, CH_2- и СН-групп тоже испытывают сдвиг в область слабого поля до 1 м. д. На рис. 55 приведен

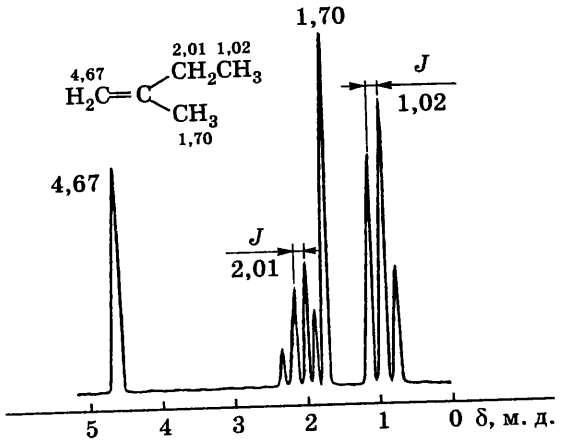


Рис. 55. ПМР-спектр 2-метилбутена-1 (J = 7,2 Гц)

[1] Термин ω-*замещение* означает замещение на конце молекулы (ω — последняя буква греческого алфавита).

соседней группе —CH_2— (1,02 м. д., J = 7,2 Гц, интенсивность 3 протона). А группа —CH_2— в свою очередь расщепляется в квадруплет (2,01 м. д., J = 7,2 Гц, интенсивность 2 протона).

7. Применение алкенов

Алкены вместе с алканами, ацетиленом и ароматическими углеводородами являются одним из главных сырьевых источников промышленности тяжелого (многотоннажного) органического синтеза.

Этилен в громадных количествах используется для переработки в полиэтилен и этиловый спирт, он идет на переработку в этиленгликоль и употребляется в теплицах для ускорения вызревания плодов.

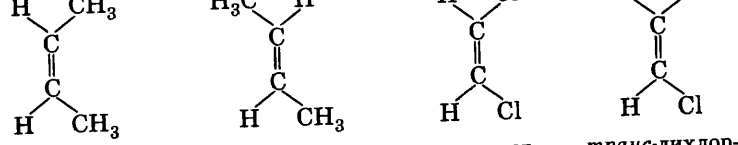
Пропилен перерабатывается в полипропилен, ацетон, изопропиловый спирт.

8. *цис-транс*-Изомерия

Вращение вокруг связи С—С в молекулах обычного типа, например в этане, требует малой затраты энергии (8—16 кДж/моль). Для этого достаточно теплового движения молекул:

Вращение же фрагментов CH_2= в этилене относительно друг друга требует разрыва π-связи и затраты 272 кДж/моль.

В связи с этим соединения, содержащие у атомов углерода, связанных двойной связью, хотя бы по одному разному заместителю, могут существовать в изомерных формах. Эти изомеры различаются пространственным расположением заместителей относительно друг друга и называются в простейших слу-



цис-бутен-2 (т. пл. −139 °С; т. кип. +4 °С)

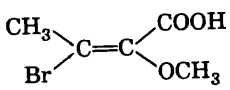
транс-бутен-2 (т. пл. −105 °С; т. кип. + 1 °С)

цис-дихлорэтилен (т. кип. +60 °С)

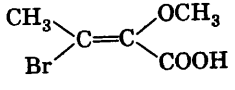
транс-дихлорэтилен (т. кип. +48 °С)

Общая свободная энергия молекулы определяет ее физические константы (температуру кипения, плавления, растворимость и т. д.). Важными факторами, определяющими внутреннюю энергию молекулы, являются расстояния между отдельными атомами и группами в ней. Так как расстояния между заместителями в *цис*- и *транс*-изомерах различны, следовательно, это должны быть разные вещества. Более подробно *цис-транс*-изомерия разобрана в гл. 17.

Z, E-Номенклатура. В сложных молекулах понятия *цис*- и *транс*- становятся неопределенными, например:



(I)



(II)

В этих случаях пользуются общей *Z*, *E*-системой обозначений. Составлена таблица возрастающего старшинства групп (они приведены при описании *R*, *S*-номенклатуры в гл. 20).

Если старшая группа (или атом) при одном винильном атоме углерода находится по одну сторону со старшей группой (или атомом) у другого винильного атома углерода, то этот изомер называется *Z*-изомером (от немецкого *zusammen* — вместе) — изомер (I) (старшие группы — Br и —OCH_3).

Если старшие группы оказываются по разные стороны от плоскости двойной связи, то изомер называется *E*-изомером (от немецкого *entgegen* — напротив) — изомер (II).

Алкины

Алкинами называются углеводороды, содержащие кроме σ-связей две π-связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Общая формула гомологического ряда ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} — образование одной π-связи формально эквивалентно потере двух атомов водорода.

Различными физическими методами доказано, что ацетилен C_2H_2 — простейший представитель гомологического ряда алкинов — имеет линейную молекулу, в которой длина углерод-углеродной тройной связи равна 0,120 нм, а длина связей углерод — водород — 0,106 нм:

$$H\overset{0{,}106\text{ нм}}{\text{———}}C\overset{0{,}120\text{ нм}}{\equiv\!\equiv}C\overset{0{,}106\text{ нм}}{\text{———}}H$$

Связи С—Н в ацетилене относятся к числу σ-связей, образованных путем перекрывания *s*-орбитали водорода с гибридизованной *sp*-орбиталью углерода; в молекуле имеется одна углерод-углеродная σ-связь (образованная перекрыванием двух гибридизованных *sp*-орбиталей углерода) и две углерод-углеродные π-связи — результат перекрывания двух взаимно перпендикулярных пар «чистых» *p*-орбиталей (p_y и p_z) соседних атомов углерода. Валентные углы в ацетилене на основании этой модели равны 180°, и молекула имеет линейную конформацию (см. гл. 1), что делает невозможной *цис-транс*-изомерию при тройной связи.

Низшие алкины в природе не встречаются. В растительных маслах, грибках и соке некоторых высших растений содержатся полиины, обладающие антисептическим действием:

$CH_3—C\equiv C—C\equiv C—CH=CHCOOCH_3$

в эфирном масле ромашки

$HC\equiv C—C\equiv C—CH=C=CH—CH=CH—CH=CH—COOH$

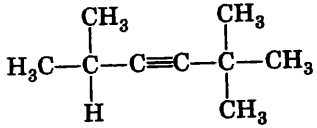
микомицин (продукт обмена веществ в грибках)

кинов в названиях соответствующих полностью насыщенных углеводородов окончание *-ан* заменяют окончанием *-ин*:

$H—C\equiv C—H$ — этин (ацетилен)

$H_3C—C\equiv C—CH_3$ — бутин-2 (диметилацетилен)

Для указания положения тройной связи и замещающих групп цепь нумеруют так же, как в соответствующих алкенах:



2,2,5-триметилгексин-3
(изопропил-*трет*-бутилацетилен)

При образовании названий простых алкинов часто пользуются рациональной номенклатурой, тогда их рассматривают как продукты замещения ацетилена, что иллюстрируется приведенными выше примерами (названия в скобках). В качестве основной цепи выбирают цепь, содержащую максимальное число кратных связей, даже если она и не самая длинная.

Углеводороды, содержащие две или больше тройных связей, называются *алкадиинами, алкатриинами* и т. д., в зависимости от числа тройных связей. Углеводороды, содержащие одновременно двойные и тройные связи, называются *алкенинами, алкадиенинами, алкендиинами* и т. д. в соответствии с числом двойных и тройных связей. Углеродные атомы с кратными связями должны иметь наименьшие номера.

Если двойная и тройная связи расположены на равных расстояниях от концов цепи, то начало нумерации определяет двойная связь:

$HC\equiv C—C\equiv CH$ — бутадиин

$H_3C—CH=CH—C\equiv C—CH_3$ — гексен-2-ин-4

$HC\equiv C—CH=CH—CH=CH_2$

гексадиен-1,3-ин-5

Углеводородные заместители, образуемые из алкинов, называются *алкинильными группами*; наиболее простые из них имеют тривиальные названия:

$HC\equiv C—$ — этинил

$HC\equiv C—CH_2—$ — пропаргил

получение ацетиленовых углеводородов является действие спиртового раствора щелочей на дигалогенопроизводные предельных углеводородов с вицинальным (а) или геминальным (б) расположением атомов галогена:

$$\text{а) } CH_2Br{-}CH_2Br \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2HBr$$

$$\text{б) } CH_3{-}CH_2{-}CHCl_2 \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH + 2HCl$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CCl_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 2HCl$$

Так как вицинальные дигалогенопроизводные обычно получают присоединением галогенов к этиленовым углеводородам, то реакцию (а) можно рассматривать как реакцию превращения этиленовых углеводородов в ацетиленовые.

Геминальные дигалогенопроизводные (оба атома галогена у одного атома углерода) являются производными кетонов или альдегидов, и, следовательно, с помощью реакций (б) можно осуществить переход от карбонильных соединений к алкинам. При отщеплении галогеноводородов действует уже известное правило Зайцева: водород отщепляется от углеродного атома, содержащего меньшее количество атомов водорода.

Высокотемпературный крекинг. Ацетилен можно получать непосредственно при высокотемпературном крекинге (термическом или электротермическом) метана или более сложных углеводородов:

$$2CH_4 \xrightarrow{1400\ ^\circ C} H{-}C{\equiv}C{-}H + 3H_2$$

а также при гидролизе карбида кальция[1], который получают взаимодействием при высоких температурах оксида кальция с углеродом:

$$Ca_2(C{\equiv}C)_2 + 4H_2O \longrightarrow 2H{-}C{\equiv}C{-}H + 2Ca(OH)_2$$

3. Физические свойства

Как у алканов и алкенов, низшие члены гомологического ряда алкинов в обычных условиях — газообразные вещества. Данные табл. 21 показывают, что основные физико-химиче-

[1] Строго говоря, молекула карбида кальция представляет собой полимерную структуру недоказанного строения $(CaC_2)_n$.

Формула	Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4
$HC{\equiv}CH$	Ацетилен	−84	−75	0,6200 (при −84 °С)
$CH_3C{\equiv}CH$	Пропин	−105	(возг. −23)	0,6785 (при −27 °С)
$HC{\equiv}C{-}CH_2CH_3$	Бутин-1	−137	9	0,6696 (при −10 °С)
$CH_3C{\equiv}CCH_3$	Бутин-2	−33	55	0,6880 (при 25 °С)

4. Химические свойства

Естественно предположить, что для алкинов, как и для алкенов, в первую очередь следует ожидать реакций присоединения по тройной связи. Энергия связи С—С равна 339 кДж/моль, связи —С≡С— 833 кДж/моль, отсюда легко рассчитать, что энергия π-связи равна (833 − 339)/2 = 247 кДж/моль.

Так как энергия π-связи в алкенах равна 272 кДж/моль, то с формальной точки зрения алкины должны быть более реакционноспособны в реакциях присоединения. Но заметное укорачивание тройной связи (0,120 нм) по сравнению с двойной (0,134 нм) приводит к заметному уменьшению поляризуемости и, как следствие, к понижению реакционной способности в отношении электрофильных агентов (например, Hal_2, HHal). Присоединение нуклеофильных агентов, напротив, протекает легче, чем к алкенам.

Однако у алкинов после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна π-связь (алкин превратился в алкен), которая снова может вступить в реакцию присоединения второй молекулы реагента:

$$\underset{\text{пропин}}{H_3C{-}C{\equiv}CH} \xrightarrow[Ni]{H_2} \underset{\text{пропен}}{H_3C{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow[Ni]{H_2} \underset{\text{пропан}}{H_3C{-}CH_2{-}CH_3}$$

Другой особенностью алкинов является наличие у некоторых из них так называемого ацетиленового атома водорода (≡С—Н). Рассмотрим несколько подробнее тип связи ≡С—Н. Так как в этом случае атом углерода находится в состоянии

Так как *s*-электроны находятся ближе к ядру, чем соответствующие *p*-электроны, то электроны *sp*-орбитали значительно прочнее связаны с ядром, чем электроны sp^2- и тем более sp^3-орбиталей. Поэтому электронная пара связи ≡C—H сильно «оттянута» в сторону атома углерода (≡C←H) и следует ожидать более легкого гетеролитического разрыва этой связи с отщеплением протона и образованием карбаниона ($RC{\equiv}C^-$), т. е. проявления у незамещенных алкинов кислотных свойств.

Это действительно происходит, хотя и в значительно меньшей степени, чем для кислот обычного типа (см. гл. 2, разд. 7). Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, следует помимо реакций присоединения по тройной связи ожидать и реакции замещения этого атома водорода на другие группы.

Реакции присоединения

Присоединение водорода. При присоединении одной молекулы водорода к тройной связи получается соответствующий алкен:

$$CH_3—C{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow CH_3—CH{=}CH_2$$

Реакция легко идет над катализаторами (Pd, Pt или Ni).

Дальнейшее восстановление приводит к алкану:

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

Используя различные методы восстановления, можно осуществить процесс стереоселективно. Так, при восстановлении алкинов металлическим натрием или литием в жидком аммиаке

$$2NH_3 + 2Na \longrightarrow 2NaNH_2 + 2H$$

образуется *транс*-алкен:

$$CH_3—C{\equiv}C—CH_3 + 2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + \begin{matrix} H & & CH_3 \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & H \end{matrix}$$

При восстановлении над специально восстановленным палладием (катализатор Линдлара) образуется *цис*-алкен:

$$CH_3—CH_2—C{\equiv}C—CH_3 \xrightarrow[Pd/CaCO_3]{H_2} \begin{matrix} CH_3CH_2 & & CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}$$

производных алкана (присоединение двух молекул галогена):

$$H_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CBr{=}CHBr \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CBr_2—CHBr_2$$

этилацетилен — 1,2-дибромбутен-1 — 1,1,2,2-тетрабромбутан

Присоединение галогеноводородов. Присоединение одной молекулы галогеноводорода к алкинам ведет к моногалогенопроизводным алкенам:

$$HC{\equiv}CH + HBr \longrightarrow H_2C{=}CHBr$$

бромистый винил

Присоединение второй молекулы галогеноводорода приводит к образованию геминальных дигалогенопроизводных алканов:

$$H_2C{=}CHBr + HBr \longrightarrow H_3C—CHBr_2$$

1,1-дибромэтан

При этом водород направляется к более гидрогенизированному атому углерода (правило Марковникова). В результате получается соединение, содержащее оба атома галогена при одном атоме углерода:

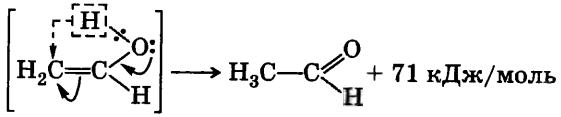
$$H_3C—C{\equiv}CH + 2HCl \longrightarrow H_3C—CCl_2—CH_3$$

Таким образом, оказывается возможным от вицинальных дигалогенопроизводных перейти через ацетиленовые углеводороды к геминальным дигалогенопроизводным, а от соединений, получающихся из альдегидов, например $H_3C—CH_2—CHCl_2$, можно перейти к соединениям, являющимся производными кетонов: $H_3C—CCl_2—CH_3$.

Механизм реакции присоединения к алкинам в общих чертах тот же, что и у алкенов, и идет по одной схеме: π-комплекс → → ониевый ион → продукт присоединения.

Присоединение воды. Вода присоединяется к ацетиленовым углеводородам под действием разных катализаторов, но особенно легко в присутствии солей ртути (II) в сернокислом растворе (Кучеров, 1881). При этом из ацетилена получается уксусный альдегид (ацетальдегид), а из гомологов ацетилена — кетоны. Первой стадией процесса является присоединение молекулы воды по тройной связи с образованием гипотетическо-

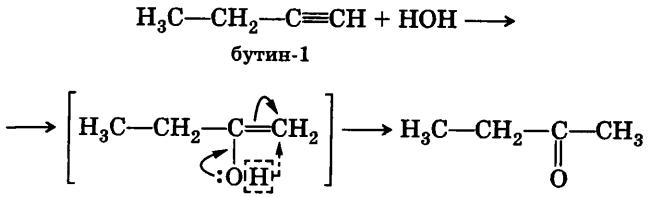
Однако при всем многообразии органических соединений, как правило, не существуют в свободном виде вещества, содержащие гидроксильную группу у атома углерода с двойной связью. Если подобная структура и образуется, она тут же перегруппировывается в более стабильное карбонильное соединение (см. гл. 16):



уксусный альдегид

Исключения из этого правила редки, и они будут оговариваться в дальнейшем.

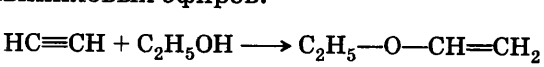
Присоединение воды в случае несимметричных гомологов ацетилена идет по правилу Марковникова:



бутин-1

бутанон-2

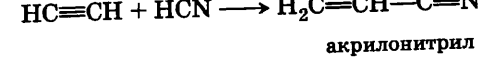
Присоединение спиртов. В присутствии гидроксида калия под давлением ацетилен присоединяет спирты с образованием алкилвиниловых эфиров:



этилвиниловый эфир

Присоединение карбоновых кислот. Уксусная кислота присоединяется к ацетилену в присутствии H_3PO_4 с образованием винилацетата — мономера для синтеза поливинилацетата, из которого получают поливиниловый спирт:

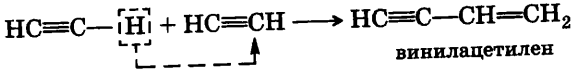
винилацетат



акрилонитрил

применяющегося в производстве синтетических каучуков.

Реакция димеризации. Очень важное техническое значение имеет реакция димеризации ацетилена, происходящая при пропускании его в кислые растворы, содержащие NH_4Cl и Cu_2Cl_2:



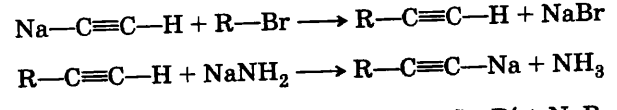
винилацетилен

Большие количества винилацетилена расходуются на получение хлоропрена — важнейшего мономера для синтеза каучуков (см. гл. 7).

Реакции ацетиленового атома водорода

Образование ацетиленидов. Чрезвычайно характерным свойством ацетилена и его гомологов типа R—C≡CH является способность замещать на металлы атомы водорода, находящиеся у тройной связи. При действии натрия или амида натрия на ацетилен могут получиться два соединения: HC≡CNa и NaC≡CNa, а из пропина — лишь одно: CH_3—C≡CNa.

Действием алкилгалогенидов на такие металлические производные могут быть синтезированы одно- и двузамещенные ацетилены:



Ацетилениды серебра Ag—C≡C—Ag и одновалентной меди Cu—C≡C—Cu легко получаются при пропускании ацетилена через аммиачные растворы оксида серебра или оксида меди (I). Ацетилениды серебра обладают слабой желтой окраской, ацетилениды меди (I) — красного цвета.

При действии соляной кислоты ацетилениды выделяют исходные свободные алкины. Эта реакция служит для откры-

Ацетилениды серебра и меди в сухом состоянии мгновенно взрываются от трения, удара, искры и т. д.; во влажном состоянии они нечувствительны к такого рода воздействиям.

Присоединение ацетиленовых углеводородов к альдегидам и кетонам. Ацетилен под небольшим давлением в присутствии ацетиленида меди способен присоединяться к альдегидам. Так, при взаимодействии с формальдегидом (водным раствором) образуются спирты ацетиленового ряда:

$$HC{\equiv}CH + O{=}CH_2 \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH$$

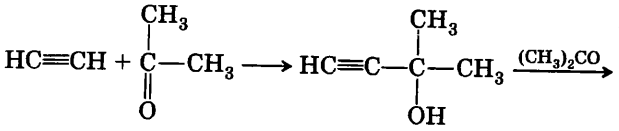
пропаргиловый спирт

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH + O{=}CH_2 \longrightarrow HO{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}OH$$

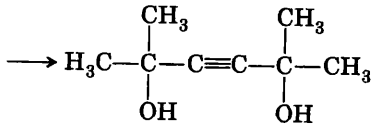
бутин-2-диол-1,4

Аналогично могут идти синтезы и с другими альдегидами.

Присоединение ацетилена к кетонам идет под влиянием порошкообразного гидроксида калия:

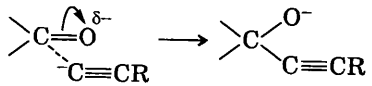


2-метилбутин-3-ол-2



2,5-диметилгексин-3-диол-2,5

Эти реакции (носящие название алкинольных синтезов) идут по схеме нуклеофильного присоединения к поляризованной двойной связи C=O. Ацетиленид меди и щелочь способствуют образованию карбаниона $RC{\equiv}C^-$, который и атакует положительно заряженный атом углерода:



Бутин-2-диол-1,4 и 2-метилбутин-3-ол-2 являются важными полупродуктами в синтезе синтетического каучука (см. гл. 7).

няют реакции образования ацетиленидов, нерастворимых в водных створах. В случае дизамещенных алкинов применяют реакцию Кучеова, приводящую к кетонам.

В ИК-спектрах алкинов присутствует полоса поглощения при 300 $см^{-1}$, характерная для ν_{C-H} в группировке $\equiv C-H$. При более низких частотах около 2100 $см^{-1}$ появляется слабоинтенсивная полоса, характерная для $\nu_{C\equiv C}$.

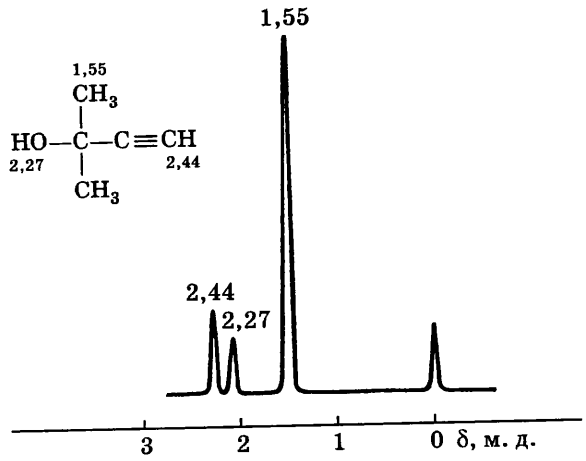


Рис. 56. ПМР-спектр 1,1-диметилпропин-2-ола-1

Подобно алкенам и алканам, алкины поглощают в УФ-спектрах в труднодоступном диапазоне ниже 200 нм.

В спектрах ПМР ацетиленовые протоны проявляются в области 2,3—2,9 м. д. Влияние ацетиленовой группы на соседние алифатические группы CH_3, CH_2 и CH значительно меньше, чем влияние винильной группы (сдвиг в слабые поля относительно алифатической C—H примерно на 0,3 м. д.). На рис. 56 рассмотрен ПМР-спектр 1,1-диметилпропин-2-ола-1. Сигнал ацетиленового протона проявляется в виде синглета в области 2,44 м. д.; протон гидроксильной группы дает синглет в области 2,27 м. д., а эквивалентные CH_3-группы дают синглет интенсивностью 6 протонов при 1,55 м. д.

6. Применение ацетилена

Ацетилен играет исключительно важную роль в промышленности. Его мировое производство достигает нескольких миллионов тонн. Громадное количество ацетилена использует-

емкости CO_2 по сравнению с H_2O, которой образуется больше при сгорании алканов, чем алкинов:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$
$$3C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

Неприятный запах ацетилена, получаемого из карбида, обусловлен примесями PH_3 и AsH_3, чистый ацетилен пахнет, как и все низшие углеводороды (бензин). Ацетилен и его смеси с воздухом крайне взрывчаты; ацетилен хранят и транспортируют в баллонах в виде ацетоновых растворов, пропитывающих пористые материалы.

Применение ацетилена в химической промышленности очень многообразно и основано на реакциях, рассмотренных выше.

1. Классификация и номенклатура

Из названия класса видно, что молекула диена должна содержать две двойные связи. Следовательно, общая формула гомологического ряда диеновых углеводородов будет такая же, как и для ряда ацетилена: C_nH_{2n-2}.

По взаимному расположению двойных связей и химическим свойствам диены делятся на три группы.

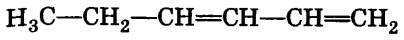
I. Диены с соседним положением двойных связей называют *диенами с алленовыми* или *кумулированными связями*. Эти соединения мало устойчивы и легко перегруппировываются в алкины. Они не будут рассматриваться в этом курсе. Их простейший представитель — аллен $CH_2{=}C{=}CH_2$.

II. Диены, у которых двойные связи разделены более чем одной простой связью, называются *диенами с изолированными связями*. Их реакции ничем не отличаются от реакций алкенов, но в реакции могут вступать одна или две связи. Простейшим представителем данного соединения является диаллил $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$.

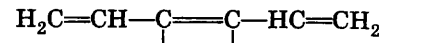
III. Диены с 1,3-положением двойных связей (двойные связи разделены одной простой связью) несколько отличаются по свойствам от алкенов и настолько важны с практической точки зрения, что это послужило причиной выделения их в отдельную группу. Диены с таким расположением двойных связей называют *диенами с сопряженными связями*. Обычно, когда речь идет просто о диенах, подразумеваются всегда именно 1,3-диены.

Наличие двух или более двойных связей обозначают суффиксами *-диен*, *-триен* и т. д., все двойные связи должны вхо-

Цепи нумеруют так, чтобы положения двойных связей обозначались наименьшими номерами:



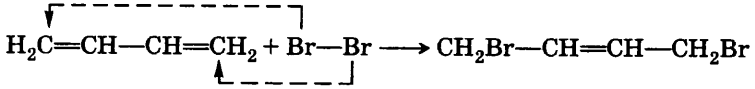
гексадиен-1,3



3,4-дипропилгексатриен-1,3,5

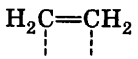
2. Эффект сопряжения

Теория парциальных валентностей. Вещества с сопряженными двойными связями обладают характерной особенностью: они способны вступать в реакции присоединения таким образом, что присоединение происходит к первому и четвертому атомам углерода, при этом между вторым и третьим атомами углерода возникает двойная связь:

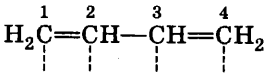


бутадиен-1,3 1,4-дибромбутен-2

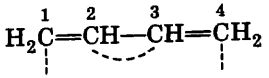
Теория, объясняющая эту особенность соединений с сопряженными двойными связями, была развита Тиле (1899). В наши дни она во многом устарела, однако в свое время сыграла важную роль в химии диенов. Согласно этой теории, у каждого из атомов углерода, соединенных двойной связью, остается способность к присоединению, так называемая *остаточная*, или *парциальная, валентность*. Она условно обозначается пунктиром:



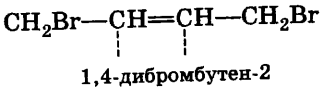
В молекуле дивинила у каждого из атомов углерода есть парциальные валентности:



ией:



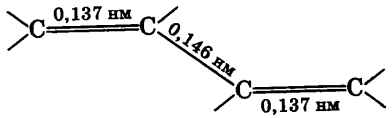
Таким образом, незамкнутые парциальные валентности таются лишь у первого и четвертого атомов углерода, к которым и присоединяются оба атома брома при бромировании. ри этом двойные связи между первым и вторым и между етьим и четвертым атомами углерода разрываются. Освободившиеся валентности второго и третьего атомов углерода нащают друг друга, между этими атомами возникает обычная войная связь, и у каждого из них остаются парциальные валентности:



1,4-дибромбутен-2

Сопряжение. Специфические особенности реакционной способности 1,3-диенов легко могут быть объяснены с точки зрения мезомерного эффекта (см. гл. 2, разд. 3).

С помощью физических методов, например *метода дифракции электронов*, установлена следующая преимущественная конформация молекулы бутадиена:



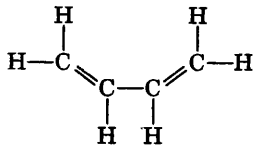
В бутадиене расстояние между атомами углерода, связанными двойной связью (0,137 нм), несколько больше этого расстояния в этилене (0,132 нм). Центральная простая связь (0,146 нм) явно короче связи С—С в насыщенных углеводородах (0,154 нм). Исходя из этого, можно предположить, что средняя одинарная σ-связь С—С приближается по своей природе к двойной связи. Все атомы молекулы бутадиена расположены в одной плоскости, и все валентные углы равны 120°. π-Связи расположены в плоскости, перпендикулярной той, в которой расположены все атомы молекулы. При таком распо-

Такое взаимодействие двух соседних π-связей, называемое *сопряжением*, сказывается и на энергетическом состоянии молекулы — внутренняя энергия молекулы на 16,7 кДж/моль ниже, чем можно было бы ожидать при отсутствии перекрывания π-связей. Сопряжение, по существу, представляет собой дополнительное взаимодействие между атомами C^2 и C^3, вследствие чего связи C^1—C^2 и C^3—C^4 удлиняются, а связь C^2—C^3 укорачивается. В сопряженных системах π-электроны образуют общее для всей молекулы π-электронное облако.

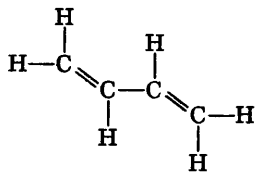
За счет эффекта сопряжения теплота гидрирования сопряженных диенов меньше, чем соответствующих диенов с изолированными двойными связями, но эта разница значительно меньше (16,7 кДж/моль на две двойные связи), чем энергия резонанса бензола (150 кДж/моль на три двойные связи):

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (238 кДж/моль) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ (255 кДж/моль)

В связи с частичным перекрыванием *p*-орбиталей у атомов C^3 и C^2 в молекуле бутадиена свободное вращение вокруг связи C^2—C^3 становится затрудненным. Это создает возможность для появления изомеров типа *цис-транс-* относительно формально простой связи C^2—C^3. Такие изомеры называются *S-цис-* и *S-транс-*изомерами:

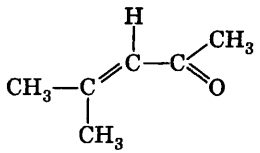


S-цис-бутадиен
S-Z (по *Z*, *E*-номенклатуре)

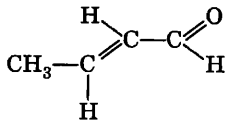


S-транс-бутадиен
S-E (по *Z*, *E*-номенклатуре)

Такого рода изомерия возможна и для других подобных структур:



S-цис-окись мезитила
S-Z (по *Z*, *E*-номенклатуре)



S-транс-кротоновый альдегид
S-E (по *Z*, *E*-номенклатуре)

Бутадиен-1,3 (т. кип. [illegible]):

1. Дегидрированием бутана над медно-хромовыми катализаторами:

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{400\,^\circ C} H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[-H_2]{400\,^\circ C} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

2. Восстановлением и последующей дегидратацией бутин-2-диола-1,4 (см. гл. 6):

$$HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow[[Ni]]{2H_2} HOH_2C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{H_3PO_4} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

3. Осторожным гидрированием винилацетилена над катализатором (Fe):

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

4. Синтез, по Лебедеву, из этилового спирта над оксидными катализаторами, содержащими Zn, Mg, Al. Первой стадией процесса является дегидрирование этилового спирта в ацетальдегид:

$$H_3C{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2]{} H_3C{-}C(=O){-}H$$

На второй стадии ацетальдегид димеризуется в альдоль (см. гл. 16):

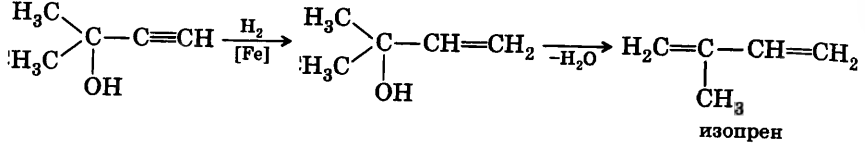
$$H_3C{-}C(=O){-}H + CH_3{-}C(=O){-}H \longrightarrow H_3C{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_2{-}C(=O){-}H$$

Затем альдоль восстанавливается водородом, получающимся на первой стадии, в бутандиол-1,3:

$$H_3C{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_2{-}C(=O){-}H \xrightarrow{H_2} H_3C{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH_2}$$

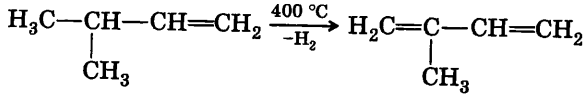
И наконец, диол дегидратируется в бутадиен:

$$H_3C{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{-2H_2O} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

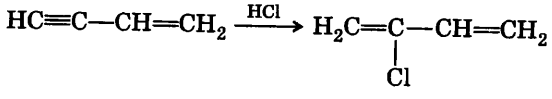


изопрен

В последние годы разработан метод дегидрирования 3-метилбутена-1 прямо в изопрен над медно-хромовыми катализаторами:



Хлоропрен, 2-хлорбутадиен-1,3 (т. кип. 59 °С). Присоединением хлороводорода к винилацетилену легко получают хлоропрен:

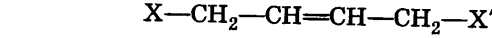


хлоропрен

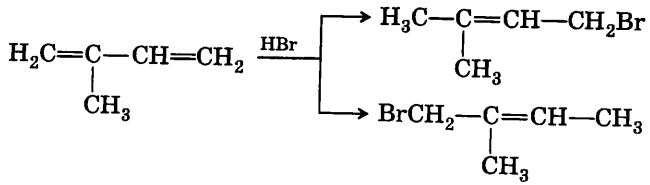
4. Химические свойства

Обладая способностью вступать в обычные реакции, характерные для этиленовых углеводородов, углеводороды с сопряженными связями имеют и некоторые особенности.

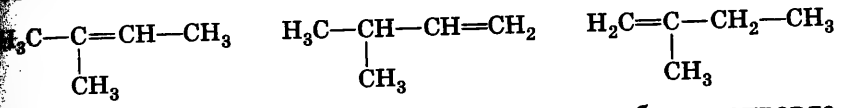
Реакции присоединения. Присоединение двух атомов водорода к системе типа X—CH=CH—CH=CH—X′ дает в основном продукты 1,4-присоединения, имеющие строение



Галогеноводороды также могут присоединяться в положение 1,4. Так, изопрен с бромоводородной кислотой дает продукты присоединения в положение 1,4:

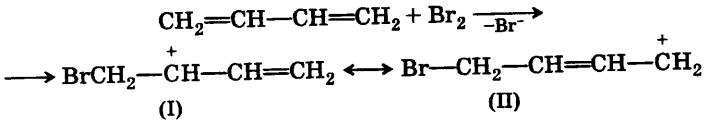


газообразным водородом в присутствии катализаторов присоединение часто происходит как в положение 1,4, так и положение 1,2. Так, изопрен, присоединяя водород в присутствии платины, дает смесь алкенов:

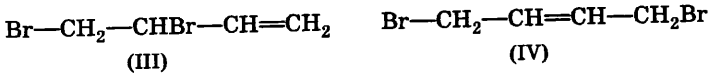


Галогены также часто присоединяются по обоим направлениям, а иногда даже преимущественно в положение 1,2.

Присоединение галогенов и галогеноводородов к диенам идет по схеме электрофильного присоединения. Катион Br^+, образовавшийся из поляризованной молекулы брома, присоединяется к диену с образованием преимущественно более устойчивого вторичного карбкатиона:

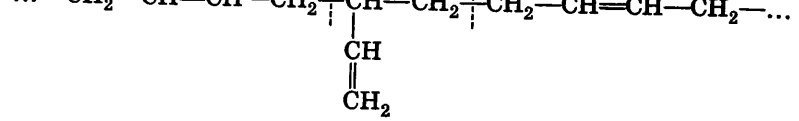


Карбкатион может существовать в результате сопряжения (см. гл. 2, с. 71) в формах (I) и (II), которые стабилизируются присоединением аниона брома Br^- с образованием продукта 1,2- (III) или 1,4-присоединения (IV):



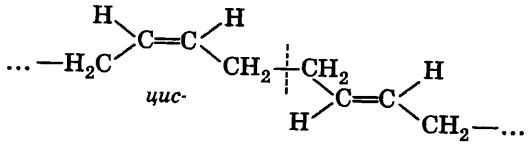
Реакции полимеризации. Важным свойством диенов является их способность к полимеризации. Для диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями особенно характерна способность под действием различных катализаторов или света, особенно ультрафиолетовых лучей, а иногда и самопроизвольно полимеризоваться с образованием высокомолекулярных углеводородов. Число мономерных звеньев, входящих в молекулу полимера, может изменяться от двух (димер) до десятков тысяч. В последнем случае молекулярная масса полимеров достигает нескольких миллионов. Порядок соединения отдельных полимерных звеньев может быть различным. Полимеризация 1,3-диенов идет за счет раскрытия двойных связей в положениях 1,4 или 1,2; и в том и в другом случае в полимерной цепи или в ее боковом ответвлении остается по одной

[1] Водород, получаемый действием кислот на металлы (Zn, Fe).



(пунктирными линиями разделены звенья мономера).

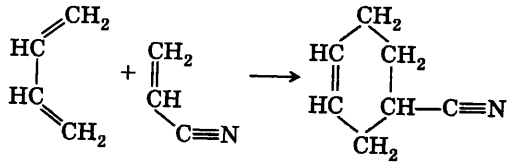
Звенья главной цепи полибутадиена могут иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию:



цис-

транс-

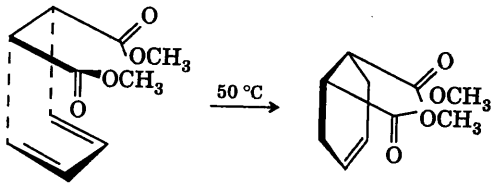
Реакция диенового синтеза (*реакция Дильса — Альдера*). 1,3-Диеновые углеводороды способны присоединять в положение 1,4 производные алкенов с активированной двойной связью и образованием шестичленных циклов с одной двойной связью:

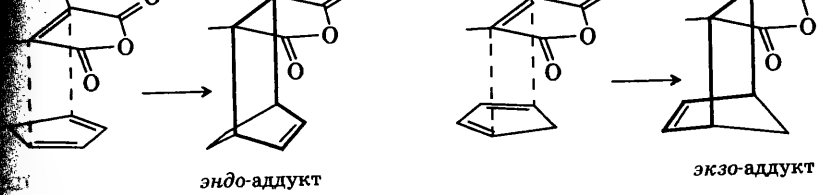


бутадиен акрилонитрил нитрил циклогексен-карбоновой кислоты

Двойная связь называется активированной и легко вступает в подобные реакции, если по соседству с ней расположены какие-либо электроотрицательные группы (CN, COOR, COR, CHO и др.). Строение диена может быть практически любым, в том числе и циклическим.

Значение этой реакции в химии алициклических структур оказалось настолько велико, что в 1950 г. за ее открытие Дильсу и Альдеру была присуждена Нобелевская премия. Реакция высокостереоспецифична и идет всегда по схеме *цис*-присоединения. Так, диметиловый эфир малеиновой (*цис*-) кислоты с бутадиеном-1,3 дает исключительно *цис*-дикарбметоксициклогексен:





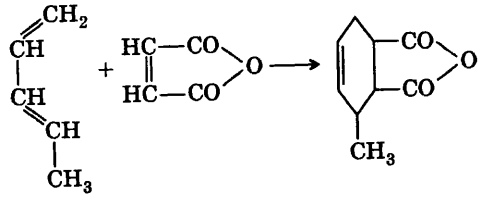
эндо-аддукт

экзо-аддукт

Механизм реакции до сих пор является дискуссионным. Либо это синхронная реакция (2 + 4)-циклоприсоединения (см. приложение), либо постадийный процесс, в котором сначала образуется одна связь и возникают два радикальных центра, между которыми в дальнейшем образуется и вторая связь. В подавляющем числе случаев реакция обратима и при нагревании до температур более 200 °С снова образуются исходные продукты. Реакция очень важна для синтеза сложных природных полициклических структур.

5. Методы идентификации диенов

После того как наличие двойных связей доказано обычными реакциями, проводят реакцию с малеиновым ангидридом. Если присутствуют 1,3-диены, то почти во всех случаях образуются кристаллические продукты диенового синтеза:



В ИК-спектрах 1,3-диеновых соединений также проявляется полоса $\nu_{C=C}$, однако вследствие сопряжения эта полоса сдвинута в область более низких частот (1620—1600 $см^{-1}$), чем для алкенов.

В УФ-области 1,3-диены интенсивно поглощают в области 200—220 нм и могут быть легко и точно определены с помощью обычных

[1] Обозначение *эндо*- (внутри) говорит о том, что заместитель (в данном случае ангидридный цикл) направлен внутрь «ванны» циклогексенового кольца; *экзо*- (вовне) — заместитель ориентирован в направлении внешней выпуклой стороны «ванны» циклогексена.

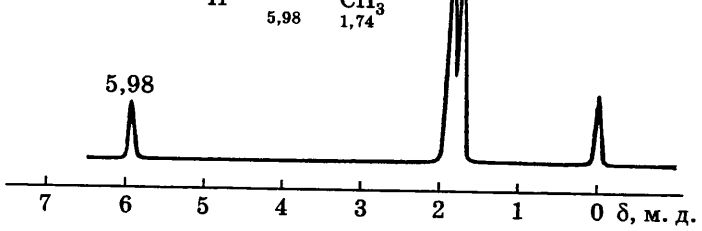


Рис. 57. ПМР-спектр *симм*-тетраметилбутадиена

УФ-спектрометров. Увеличение цепи сопряжения сдвигает полосу поглощения в длинноволновую область примерно на 20 нм на каждую двойную связь.

Спектры ПМР диенов не имеют принципиальных отличий от спектров простых алкенов. На рис. 57 приведен спектр ПМР *симм*-тетраметилбутадиена. В нем эквивалентные *транс*-CH_3-группы дают синглет (интенсивность 6 протонов) в области 1,74 м. д., *цис*-CH_3-группы (интенсивность 6 протонов) также дают синглет в области 1,79 м. д. Два эквивалентных С—Н протона проявляются в виде синглета в более слабом поле (5,98 м. д.).

6. Каучуки

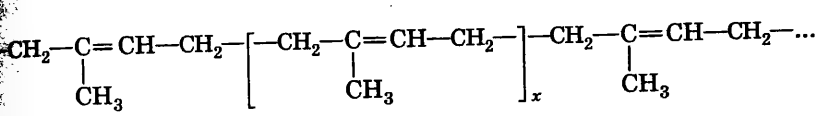
Натуральный каучук. *Каучуком* называется высокомолекулярный эластичный продукт, получаемый из каучуконосных растений, например из бразильской гевеи.

Выделяющийся при подсочке (из надрезов на коре) млечный сок (латекс), содержащий каучук в виде золя, коагулирует при высушивании, окуривании дымом или под действием кислот. При этом получают сырой каучук, содержащий примеси белковых веществ и кислородсодержащих смол, которые ухудшают качество получаемого каучука. Освобожденный от примесей каучук имеет состав $(C_5H_8)_x$. Каучук легко растворим в бензоле, сероуглероде и хлороформе.

В результате обработки серой, хлоридом серы (I) S_2Cl_2 или другими серосодержащими веществами каучук вулканизируется — превращается в эластичную массу, называемую *вулканизованным каучуком* или *резиной* (0,5—5% серы). Вулкани-

ков образуется твердый вулканизат — *эбонит* (30—50%).

Натуральный каучук представляет собой ненасыщенный клический углеводород, макромолекула которого постро- из периодически повторяющихся изопреновых групп $_5H_8$, полимеризованных по схеме присоединения 1,4:



Длинная цепь углеродных атомов в результате вращения круг связей —С—С— может принимать всевозможные конрмации. При большой длине молекулы энергетически наиее выгодна скрученная форма молекулы. При наложении шней силы молекулы частично распрямляются, но при тии напряжения снова стараются прийти в исходное соояние, этим объясняется эластичность полимерной цепи.

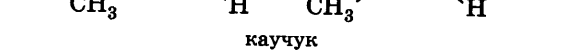
Молекулярная масса каучука около 1 500 000, однако эта ифра является усредненной молекулярной массой, поскольку аучук представляет собой смесь однотипно построенных молекул с различной длиной цепи.

При нагревании каучука происходит его деполимеризация, при более сильном нагреве приводящая частично к выделению мономера — изопрена C_5H_8.

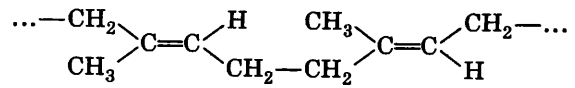
Натуральный каучук обладает способностью к реакциям присоединения, свойственным ненасыщенным углеводородам; так, он присоединяет бром и бромоводород.

Продукт, во многом подобный каучуку, добываемый из млечного сока некоторых растений, произрастающих в Индонезии и на полуострове Малакка, называется *гуттаперчей*. Она применяется как изоляционный материал для электрических кабелей и пр. При обычной температуре гуттаперча жестка, а в горячей воде становится мягкой.

Гуттаперча в основном состоит, как и натуральный каучук, из высокомолекулярного углеводорода — *гутты*, состав которого выражается формулой $(C_5H_8)_n$. Различие свойств гуттаперчи и каучука определяется стереоизомерией. Доказано,



каучук



гутта

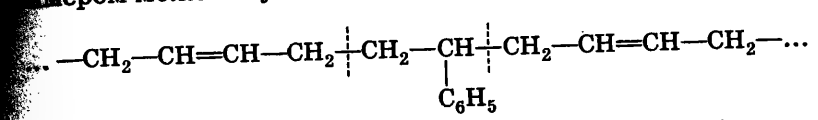
Синтетический каучук. Каучук и изделия из вулканизованного каучука (резины) играют огромную роль в технике и быту. Нет ни одной отрасли промышленности, где бы не применялись резиновые изделия. Однако практически значимым каучуконосом оказалась лишь бразильская гевея, и после Первой мировой войны, чтобы не зависеть от импортного сырья, во многих странах, в том числе и в нашей стране, начались работы по созданию синтетического каучука. Получаемые полимеризацией изопрена и других диеновых углеводородов синтетические каучуки по свойствам хотя и близки, но не вполне тождественны природному каучуку.

Впервые производство синтетического каучука в промышленном масштабе было организовано у нас, причем в основу лег способ, разработанный С. В. Лебедевым (1930).

В 1922—1925 гг. были проведены первые исследования полимеризации диенов в водных эмульсиях в присутствии перекисных соединений[1] как инициаторов радикальной полимеризации.

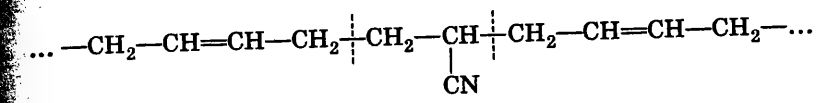
Метод эмульсионной полимеризации диенов и некоторых других непредельных соединений интересен тем, что в качестве первичного продукта образуется стойкая водная суспензия, содержащая каучук в виде мельчайших частичек, т. е. синтетический латекс, удобный для многих областей технического применения каучука. Кроме того, этот способ позволяет получать совместные полимеры — сополимеры — различных диенов и соединений, содержащих винильную группу. Например, исследования эмульсионной полимеризации привели к разработке (1930) методов совместной полимеризации дивинила со стиролом, нитрилом акриловой кислоты и т. д.

[1] Соединения этого типа легко распадаются с образованием радикалов, содержащих неспаренный электрон и вызывающих быстрый процесс радикальной полимеризации (см. гл. 2, разд. 5 и гл. 4 и 9).



остаток дивинила остаток стирола остаток дивинила

и дивинила с нитрилом акриловой кислоты:



остаток дивинила остаток акрилонитрила остаток дивинила

Резины, получаемые из сополимеров дивинила с акрилонитрилом, отличаются большой стойкостью к действию бензина, керосина, нефтяных масел.

Использование ионной полимеризации и катализатора Циглера (см. гл. 5) позволило получить при полимеризации изопрена синтетический каучук с *цис*-расположением двойных связей, т. е. полимер, практически идентичный натуральному каучуку.

7. Пластические массы

Пластическими массами (пластмассами) называются материалы на основе природных или синтетических высокомолекулярных соединений, способные под воздействием высокой температуры и давления переходить в пластическое состояние, а также принимать и сохранять любую заданную форму.

Широкое производство пластмасс началось всего 50—60 лет назад. В настоящее время они приобрели громадное значение в технике и в быту. Пластмассы успешно заменяют металлы, дерево, стекло. Они стали незаменимыми материалами в машиностроении, в электро- и радиотехнике, в авиа- и судостроении, в химической промышленности, в сельском хозяйстве и во многих других отраслях.

Пластмассы могут сочетать прочность стали с легкостью дерева и прозрачностью стекла, не имея недостатков, прису-

Широко используются пленочные материалы при выращивании овощей, ягод, плодов и цветов в защищенном грунте; при изготовлении тары и контейнеров для хранения и транспортировки сельскохозяйственных продуктов, удобрений, пестицидов. Уже производятся пленочные газообменные мембраны для хранения продуктов в регулируемой газовой среде, специальные пленки для консервации кормов, светоотражающие пленки для мульчирования почвы.

Химия поставляет сельскому хозяйству трубы и шланги любых типов, посуду и емкости, детали машин и механизмов, сетки, шпагат, ленты, стеклопластики и т. д.

Основой в пластмассах является *высокомолекулярное соединение* (полимер), природное (пеки, асфальты) или синтетическое. В настоящее время наибольшее значение имеют синтетические полимеры, получаемые полимеризацией или поликонденсацией.

При *полимеризации* происходит соединение одинаковых молекул (мономеров) без выделения простых веществ. Образующийся полимер имеет молекулярную массу, равную сумме молекулярных масс реагирующих молекул. Если в образовании полимера участвует два или несколько мономеров, то такая полимеризация называется совместной полимеризацией или *сополимеризацией*.

При *поликонденсации* соединение мономеров и образование полимера происходит в результате взаимодействия функциональных групп и сопровождается выделением таких простых веществ, как H_2O, HCl, NH_3 и т. д., следовательно, молекулярная масса полимера не равна сумме молекулярных масс мономеров (см. гл. 17, разд. 15).

Высокомолекулярные соединения представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества, обычно размягчающиеся при нагревании. Их классифицируют и различают по химической природе мономера, например поливинилхлоридные, фенолоформальдегидные, меламиноформальдегидные и т. д.

Некоторые пластмассы, например полиэтилен, полиамиды, почти полностью состоят из полимера, в других содержание высокомолекулярных соединений не превышает 20—60%, а остальное составляют *наполнители* (древесная мука, стеклянное волокно, асбест и др.). Назначение наполнителей — из-

...евиноформальдегидных, эпоксидных и некоторых других ...имеров, а также в производстве резины, где наполнителем ...жит сажа.

В пластмассы добавляют так называемые *пластификаторы* — вещества, придающие полимеру пластичность. Увеличивая количество пластификатора, можно получать гибкие, до...льно эластичные материалы, напоминающие резину.

Часто в пластмассы вводят так называемые *стабилизаторы* — вещества, предохраняющие высокомолекулярное соединение от разложения в процессе переработки и от действия ...еплоты и света в процессе эксплуатации, а также красители, ...ридающие изделиям желаемую окраску.

Рассмотрим несколько важнейших полимерных материалов.

Поливинилхлорид. Его получают полимеризацией ви...илхлорида $CH_2{=}CHCl$ под действием света или при нагрева...нии (см. гл. 12, разд. 7).

Благодаря дешевизне, доступности, устойчивости к агрессивным средам пластмассы из поливинилхлорида широко использ...уются в технике и быту. Пластифицированный поливинил...хлорид широко применяется для изоляции кабелей и проводов ...связи, для производства искусственной кожи, линолеума, пле...ночных материалов и т. д. Путем переработки поливинилхлорида без применения пластификаторов получают твердую пласти...ческую массу — *винипласт*. Он легко сваривается и поддается механической обработке. Винипласт применяется для изготовления устойчивых к коррозии вентиляционных и канализационных труб, трубопроводов, насосов.

Полиметилметакрилат $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\right)_n$. Его полу...чают полимеризацией метилметакрилата (см. гл. 17, разд. 16). Он обладает очень важным свойством — прозрачностью, в том числе и для УФ-излучения. Изделия из этого полимера (органическое стекло) легко формуются при 100 °С и склеиваются. Во многих случаях он с успехом заменяет обычное силикатное стекло. Единственным недостатком полиметилметакрилата является сравнительная мягкость.

лучили название *фторопласта*-4 (в США — тефлон). Они отличаются высокой термостойкостью (от −183 до +300 °С). На фторопласт-4 не действуют горячая дымящая азотная кислота, концентрированная серная кислота, расплавленный гидроксид натрия. Лишь расплавленный металлический натрий постепенно разрушает его.

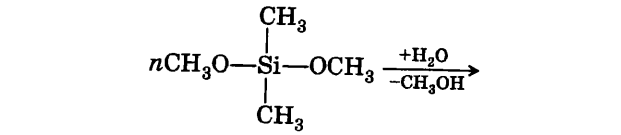
Фторопласт-4 незаменим при изготовлении ответственных деталей приборов и аппаратуры, работающих в жестких условиях, в том числе электроизоляционных материалов, арматуры, применяемой в химическом машиностроении, специальных пленок и др.

Недостатком фторопласта-4 является сложность его переработки в изделия, для чего требуются специальные приемы, поскольку материал нерастворим ни в одном из растворителей, не имеет определенной температуры плавления и даже в размягченном состоянии обладает низкой текучестью.

Политрифторхлорэтилен, или *фторопласт*-3, несколько уступает фторопласту-4 по устойчивости к термическим и химическим воздействиям, но легче перерабатывается в изделия.

Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида $CH_2{=}CF_2$, содержащий более 50% фтора по массе, обладает хорошими эластическими свойствами и относится к группе так называемых *фторкаучуков*. Применяется в тех случаях, когда изделия из каучука должны выдерживать высокие температуры или действие химически агрессивных веществ.

Кремнийсодержащие полимеры. В последние годы большое значение приобрели и кремнийсодержащие полимерные вещества:



поликонденсация

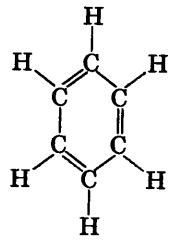
меры, содержащие самые разнообразные гетероциклы в овной полимерной цепи. Полимеры этого класса (в основ- это полиамиды) могут обладать набором практически лю- свойств: термостойкостью, негорючестью, химической йкостью и т. п.

Первые представители класса ароматических углеводородов (аренов), выделенные из природных объектов, обладали своеобразным запахом и получили название «ароматических». Однако сегодня в понятие «ароматический углеводород» вкладывают совсем другой смысл.

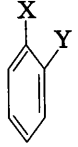
1. Ароматичность карбоциклических соединений

Под ароматичностью понимают способность некоторых непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, а не присоединения и устойчивость к действию окислителей, температуры и т. п. Это понятие сформировалось в результате изучения свойств соединений ряда бензола, в частности углеводородов состава C_nH_{2n-6}, которые, несмотря на формальную ненасыщенность, легко вступают в реакции замещения и устойчивы по отношению к окислителям.

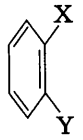
Важнейшим представителем ароматических углеводородов является *бензол* C_6H_6. Молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода, образующих шестичленный цикл. Молекулу бензола принято изображать следующей формулой (Кекуле, 1865):



или

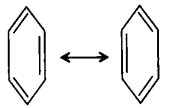


(I)



(II)

Однако хорошо известно, что подобные изомеры не существуют и обе формулы выражают строение одного и того же соединения. Еще Кекуле, чтобы выйти из этого затруднения, предложил считать, что связи в молекуле бензола осциллируют (мигрируют внутри кольца) и реальная молекула представляет собой нечто среднее между следующими структурами:



На основании современных знаний об электронном строении атома углерода строение молекулы бензола можно представить следующим образом. Шесть атомов углерода, связанные друг с другом σ-связями одинаковой длины — 0,140 нм, образуют правильный шестиугольник, причем все шесть атомов углерода расположены в одной плоскости. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2-гибридизации.

В результате сопряжения *p*-электронов *p*-орбиталей шести атомов углерода образуется единое π-электронное облако, расположенное над и под кольцом (рис. 58), причем эти электроны не связаны с каким-либо одним атомом углерода и могут перемещаться относительно них в том или ином направлении.

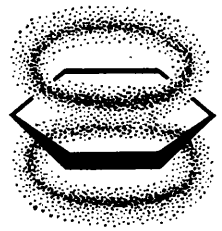
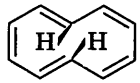


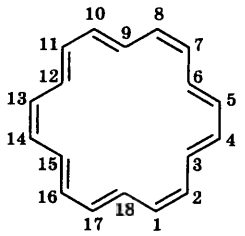
Рис. 58. Распределение электронной плотности в молекуле бензола

Такая полная симметричность бензольного ядра, обусловленная сопряжением, придает ему особую устойчивость. Энергия образования молекулы бензола, рассчитанная исходя из наличия трех простых связей С—С, трех двойных и шести связей С—Н, равна $3 \cdot 339 + 3 \cdot 616 + 6 \cdot 415 = 5355$ кДж/моль. Однако реальная теплота

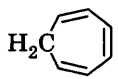
нарушить сопряжение в бензольном ядре, — этим объясняется его устойчивость (см. гл. 2). Необходимым условием сопряжения, как известно, является параллельность *p*-орбиталей, образующих π-связи, в противном случае сопряжение нарушается и система теряет ароматические свойства. Например, молекула циклодекапентаена — [10]-аннулена



не является плоской из-за близкого расположения в пространстве и взаимного отталкивания (трансаннулярное взаимодействие) приведенных на рисунке атомов водорода, поэтому π-электроны двойных связей не могут находиться в сопряжении и циклодекапентаен не проявляет ароматических свойств, а как полиен вступает в реакции присоединения, окисляется и т. д. [18]-Аннулен



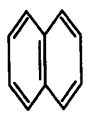
уже заметно устойчивее из-за снижения трансаннулярного отталкивания, но все же заметно уступает бензолу по ароматичности. Разумеется, сопряжение в ароматическом цикле не должно иметь разрывов, в противном случае ароматичность также исчезает, например в циклогептатриене:



Еще в 1931 г. Хюккель на основании квантово-механических расчетов сформулировал правило[1], гласящее, что соеди-

[1] Строго говоря, правило Хюккеля применимо только для моноциклических структур, а для поликонденсированных систем может применяться лишь с определенной натяжкой.

щенных электронов, являются ароматическими. Примеи таких углеводородов могут служить уже рассматривайся бензол ($n = 1$), а также нафталин ($n = 2$) и антрацен = 3):



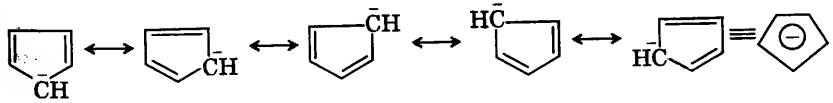
нафталин
($n = 2$; $4 \cdot 2 + 2 = 10$)

антрацен
($n = 3$; $4 \cdot 3 + 2 = 14$)

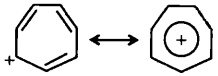
Эти соединения, как и бензол, проявляют ароматические ойства: они легко вступают в реакции замещения, устойчиы к действию окислителей и не вступают в реакции присоединения.

В химической литературе для изображения ароматических систем вместо традиционной формулы с чередующимися двойными и простыми связями часто используют формулы, в которых обобщенное электронное облако изображают пунктирной или сплошной линией внутри кольца:

При соблюдении основных условий ароматичности свойства ароматических соединений проявляют и не совсем обычные структуры. Так, циклопентадиен не является ароматическим соединением, так как в нем не соблюдается правило Хюккеля и есть разрыв сопряжения. Однако карбанион циклопентадиена имеет пять резонансных структур, шесть обобщенных электронов и не имеет разрыва сопряжения:



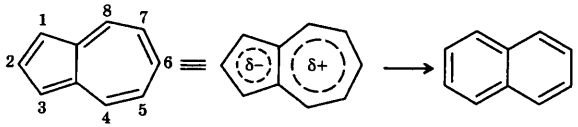
Таким образом, соблюдены все условия ароматичности, и циклопентадиенил-анион обладает ароматическими свойствами (см. также с. 74).



циклогептатриенил-катион

циклопропенил-катион

Своеобразным ароматическим небензоидным соединением является азулен, содержащий сконденсированные 5- и 7-членные циклы. Это плоская структура, не имеющая разрывов сопряжения, содержащая 10π-электронов:

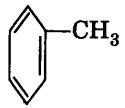


азулен — нафталин

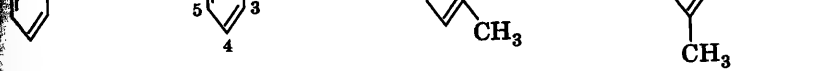
При нагревании выше 350 °С азулен изомеризуется в нафталин; он обладает заметным дипольным моментом $3{,}34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1D), причем отрицательным концом диполя является пятичленный цикл. Согласно этому, реакции электрофильного замещения идут в положения 1,3 пятичленного цикла (см. далее).

2. Номенклатура и изомерия углеводородов ряда бензола

Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6}. Первый гомолог бензола — метилбензол, или *толуол*, C_7H_8



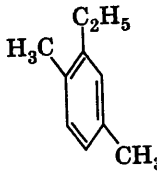
не имеет изомеров положения, как и все другие однозамещенные производные. Второй гомолог C_8H_{10} может существовать в четырех изомерных формах: этилбензол $C_6H_5—C_2H_5$ и три диметилбензола, или *ксилола*, $C_6H_4(CH_3)_2$ (*орто-*, *мета-* и *пара*-ксилолы, или 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилбензолы):



этилбензол — *о*-ксилол (1,2-диметилбензол) — *м*-ксилол (1,3-диметилбензол) — *п*-ксилол (1,4-диметилбензол)

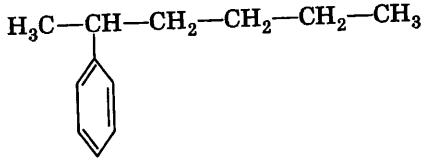
Радикал (остаток) бензола C_6H_5— носит название *фенил* (и часто обозначается Ph); названия радикалов гомологов бензола производят от названий соответствующих углеводородов, добавляя к корню суффикс *-ил* (толил, ксилил и т. д.) и обозначая буквами (*о-*, *м-*, *п-*) или цифрами положение боковых цепей. Общее название для всех ароматических радикалов *арилы* (Ar) аналогично названию *алкилы* для радикалов алканов. Радикал $C_6H_5—CH_2$— называется *бензил*.

Называя более сложные производные бензола, как и в случае алициклических соединений, из возможных порядков нумерации выбирают тот, при котором сумма цифр номеров заместителей будет наименьшей. Например, диметилэтилбензол строения



следует назвать 1,4-диметил-2-этилбензол (сумма цифр равна 7), а не 1,4-диметил-6-этилбензол (сумма цифр равна 11).

Названия высших гомологов бензола часто производят не от названия ароматического ядра, а от названия боковой цепи, т. е. рассматривают их как производные алканов:



2-фенилгексан

откуда их и получают при переработке нефти. Помимо этого, так как ядро бензола энергетически очень «выгодная» система, соединения ароматического ряда образуются при многих процессах. Так, например, при каталитическом и термическом крекинге нефтей, даже не содержащих ароматических соединений, они образуются в заметном количестве вследствие превращений других углеводородов.

Переработка каменного угля. При переработке каменного угля в кокс в отгоняющемся каменноугольном дегте содержание соединений ароматического ряда достигает нескольких десятков процентов.

Синтез Фриделя — Крафтса. В лабораторной практике и в промышленности для синтеза замещенных аренов широко применяется синтез Фриделя — Крафтса (см. гл. 9).

4. Физические свойства

Низшие члены гомологического ряда бензола представляют собой бесцветные жидкости с характерным запахом. Плотность и показатель преломления у них значительно выше, чем у алканов и алкенов. Температура плавления тоже заметно выше, особенно у конденсированных многоядерных углеводородов (табл. 22). Из-за высокого содержания углерода все ароматические соединения горят сильно коптящим пламенем. Октановые числа гомологов бензола в большинстве случаев

Таблица 22. **Физические свойства ароматических углеводородов**

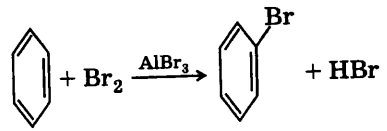
Углеводород	Брутто-формула	Т. пл.,°С	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	5	80	1,5017	0,8791
Толуол	$C_6H_5CH_3$	−95	111	1,4968	0,8670
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	−25	144	1,5056	0,8802
п-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	1,4959	0,8610
м-Ксилол	$C_6H_6(CH_3)_2$	−48	139	1,4972	0,8642
Нафталин	$C_{10}H_8$	80	218	—	—
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	217	354	—	—
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	101	340	—	—

5. Химические свойства

Особенности ароматических соединений. Бензол является первым представителем ароматических углеводородов. Он обладает рядом своеобразных свойств, отличающих его от изученных ранее предельных и непредельных ациклических углеводородов. Ароматический характер бензола определяется его строением и проявляется в химических свойствах.

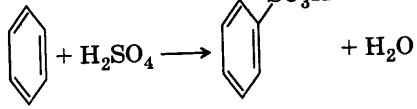
Состав бензола выражается формулой C_6H_6. Общая формула гомологов ряда бензола C_nH_{2n-6}. Разность между этой формулой и формулой ряда предельных углеводородов C_nH_{2n+2} равна 8Н. Следовательно, по химическому составу бензол и его гомологи являются непредельными соединениями. Их непредельный характер не проявляется в типичных реакциях. Мы вправе были бы ожидать, что бензол будет вести себя подобно этилену, бутадиену и другим типичным непредельным углеводородам. Однако оказывается, что он не обесцвечивает бромную воду, т. е. в обычных условиях не присоединяет бром. Раствор перманганата калия при взбалтывании с бензолом не обесцвечивается, т. е. бензол устойчив в этих условиях к окислению. Даже при длительном кипячении с раствором $KMnO_4$ бензол почти не окисляется. Для него в основном характерны реакции замещения, а не присоединения.

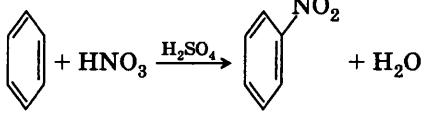
Реакции замещения. В присутствии катализаторов — кислот Льюиса ($FeCl_3$, $AlCl_3$) — хлор и бром не присоединяются к бензолу, но замещают атомы водорода в его молекуле:



бромбензол

Концентрированная серная кислота не вызывает полимеризации бензола, как это происходит в случае алкадиенов, а приводит к получению бензолсульфокислоты:

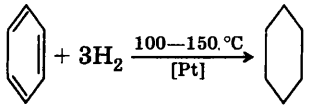




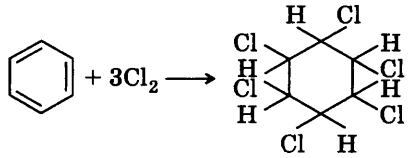
нитробензол

Механизм этих реакций подробно разобран в гл. 9. В следующей главе приведены и другие реакции замещения, в которых бензол и его производные ведут себя как насыщенные соединения.

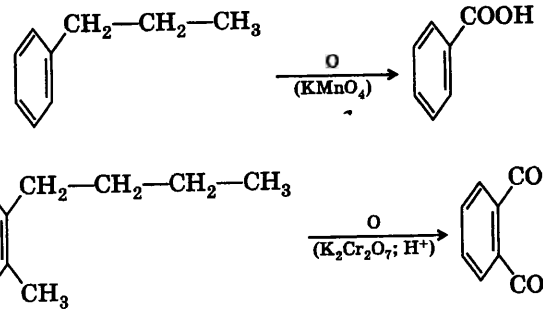
Реакции присоединения к бензолу. В отдельных редких случаях бензол способен к реакциям присоединения. Гидрирование, т. е. присоединение водорода, происходит при действии водорода в жестких условиях в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd). При этом молекула бензола присоединяет три молекулы водорода с образованием циклогексана:



Если раствор хлора в бензоле подвергнуть действию солнечного света или ультрафиолетовых лучей, то происходит радикальное присоединение трех молекул галогена с образованием сложной смеси стереоизомеров гексахлорциклогексана (гексахлорана):



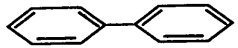
Таким образом, ароматический характер бензола (и других аренов) выражается в том, что это соединение, по составу являясь непредельным, в целом ряде химических реакций проявляет себя как предельное соединение, для него характерны химическая устойчивость, трудность реакций присоединения. Только в особых условиях (катализаторы, облучение) бензол ведет себя так, как будто в его молекуле имеются три двойные связи.



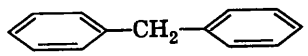
6. Полициклические (многоядерные) ароматические соединения

Многоядерные ароматические соединения, т. е. вещества, содержащие несколько бензольных циклов, можно разделить на несколько групп в зависимости от способа соединения бензольных циклов.

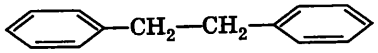
Так, два или более бензольных цикла могут быть непосредственно связаны друг с другом, как, например, в простейшем представителе этой группы — дифениле:



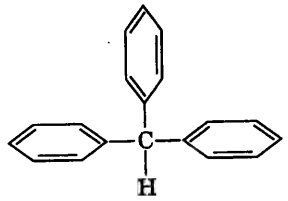
Два или более бензольных цикла, содержащихся в молекуле, могут быть разделены одной (или несколькими) метиленовой группой, как, например, в дифенилметане, 1,2-дифенилэтане или трифенилметане:



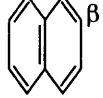
дифенилметан



1,2-дифенилэтан



трифенилметан



В случае конденсированных систем с определенной оговоркой действует то же правило Хюккеля; если число π-электронов равно $4n + 2$, то углерод будет проявлять ароматические свойства.

Нафталин. Главным источником получения нафталина является каменноугольная смола, содержащая до 10% нафталина. При ее фракционировании нафталин переходит вместе с фенолами во фракцию карболового масла. Фенолы отделяют от нафталина при помощи щелочи, растворяющей фенолы, а нафталин очищают перегонкой в вакууме и возгонкой.

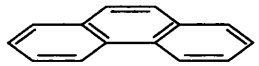
Нафталин в виде своих многочисленных производных широко применяется для изготовления красителей, лекарственных, взрывчатых веществ, инсектицидов и т. д.

Атомы водорода в нафталине легко замещаются на электрофильные группы (см. гл. 9), причем в большинстве случаев легче получаются α-производные. Во многих случаях β-производные могут быть получены лишь обходным путем.

Антрацен и фенантрен. Данные соединения имеют одинаковую молекулярную формулу $C_{14}H_{10}$, содержатся в каменноугольной смоле, их выделяют из высококипящей фракции «антраценового масла».

Фенантрен — изомер антрацена. Эти соединения представляют собой конденсированные системы, состоящие из трех шестичленных циклов; причем в фенантрене циклы сочетаются иначе, чем в молекуле антрацена:

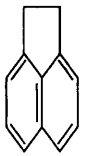
антрацен

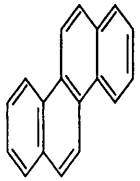

фенантрен

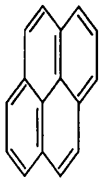
Скелет гидрированного фенантрена лежит в основе многих природных структур: терпенов, алкалоидов, стероидов и др.

Другие конденсированные системы. Наряду с нафталином, антраценом и фенантреном в каменноугольном дегте содержится большое число других углеводородов с конденсированными циклами, например:

инден


аценафтен


хризен


пирен

7. Методы идентификации аренов

Если углеводород является непредельным по составу, но не дает тиных реакций присоединения, то с большой степенью вероятности он осится к производным бензола. Иногда для идентификации аренов пользуют реакцию нитрования смесью азотной и серной кислот.

Для углеводородов ароматического ряда характерен высокий показатель преломления: 1,49—1,51.

В ИК-спектре аренов присутствуют интенсивные полосы поглощея, характерные только для ароматических систем. Эти полосы распогаются в областях 1600 и 1500 $см^{-1}$ и относятся к колебаниям С—С-язей кольца. В спектре присутствуют также полосы около 3030 $см^{-1}$, носящиеся к колебаниям связи С—Н ароматического цикла. Другие олосы, особенно в областях 1650—2000, 1225—950 и ниже 900 $см^{-1}$, мо-т быть соотнесены с числом и положением заместителей в ядре.

В УФ-области бензол и алкилбензолы имеют две полосы поглощения — ну около 200 нм и другую около 250 нм. Полоса при 200 нм имеет более ысокую интенсивность и соответствует π—π*-переходам. Вторая полоса ри 250 нм очень характерна для бензольного поглощения и при хорошем разрешении распадается на ряд узких пиков.

Ароматические протоны дают сигналы в спектрах ПМР в слабых полях (6,5—8,0 м. д.). Ароматическое ядро оказывает влияние и на соседние протоны алкильных групп, сдвигая их сигналы в слабые поля приблизительно на 1 м. д. На рис. 59 приведен ПМР-спектр метилового эфира *п*-толуиловой кислоты. Синглеты метильных групп $CH_3—C<^{C}$ и $CH_3—O—$ дают сигналы в области 2,35 и 3,82 м. д. соответственно. Протоны ядра, соседние с группами $CH_3—$ и $COOCH_3—$, дают дублеты 7,15 и 7,87 м. д. соответственно. Спин-спиновое расщепление *орто*-протонов, приводящее к дублету, составляет 5,3 Гц.

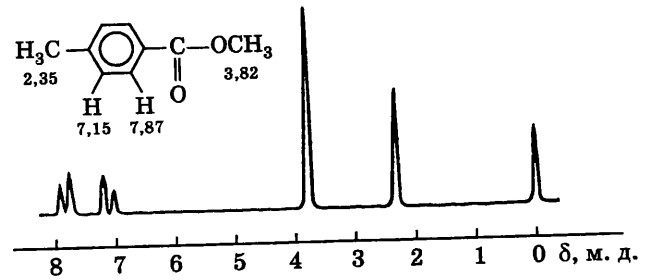


Рис. 59. ПМР-спектр метилового эфира *п*-толуиловой кислоты

Замещение у ароматического атома углерода

1. Классификация реакций замещения

При замещении в бензольном кольце возможны три типа реакций в зависимости от природы атакующей частицы.

Радикальное замещение S_R:

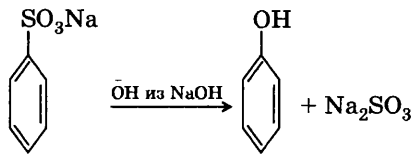
$$R\cdot + H\text{:}C_6H_5 \longrightarrow R{-}C_6H_5 + H\cdot$$

Если атакующий агент R· — радикал, несущий неспаренный электрон, то водород, связанный с атомом углерода ядра, отщепляется с одним из электронов электронной пары σ-связи. Такой тип замещения называется *радикальным*. Реакция радикального замещения редко используется в ароматическом ряду.

Нуклеофильное замещение S_N. При действии несущих отрицательный заряд нуклеофильных частиц на замещенный бензол C_6H_5X (где X — заместитель) отщепляющаяся группа X^- уходит вместе с парой σ-электронов, ранее осуществляющих ее связь с ядром:

$$Z^- + X\text{:}C_6H_5 \longrightarrow Z{-}C_6H_5 + X^-$$

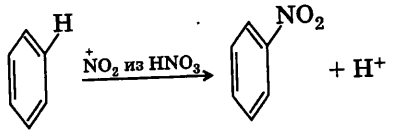
Примером может служить реакция натриевой соли бензолсульфокислоты со щелочью. Эта реакция лежит в основе промышленного метода получения фенола:



Электрофильное замещение S_E:

$$Y^+ + H\text{:}C_6H_5 \longrightarrow Y{-}C_6H_5 + H^+$$

Во всех реакциях этого типа атакующий реагент (Y^+) несет на атоме, вступающем в связь с углеродным атомом бензольного ядра, положительный заряд либо имеет ярко выраженный катионоидный характер и образует новую связь за счет пары электронов, ранее осуществлявшей связь С—Н. Замещающийся атом водорода уходит в виде протона:



2. Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Для соединений ароматического характера, имеющих замкнутую π-электронную систему, наиболее характерны реакции с электрофильными агентами. С помощью кинетических методов показано, что большинство реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду протекает по двухстадийному механизму. На первой, медленной стадии происходит нарушение ароматической системы и переход атакуемого атома углерода ядра в состояние sp^3-гибридизации:

$$X^+ + ArH \rightleftharpoons Ar^{+}\begin{matrix}H\\X\end{matrix} \qquad (1)$$

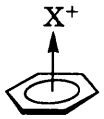
Вторая, быстрая, стадия сопровождается восстановлением ароматической структуры и вследствие выигрыша энергии протекает легко и быстро:

$$Ar^{+}\begin{matrix}H\\X\end{matrix} + B^- \longrightarrow ArX + BH \qquad (2)$$

Протекание первой стадии обычно осуществляется с промежуточным образованием так называемого π-комплекса.

безводные галогениды некоторых металлов и другие соединения, имеющие по разным причинам большое сродство к электронам.

π-Комплексы не являются обычными химическими соединениями, в которых электрофильная частица связывается ковалентной связью с конкретным атомом реагирующего вещества (см. гл. 5, разд. 5). π-Комплексы, образуемые бензолом, очевидно, построены объемно, так как наибольшая π-электронная плотность ароматических соединений расположена по обе стороны бензольного кольца:



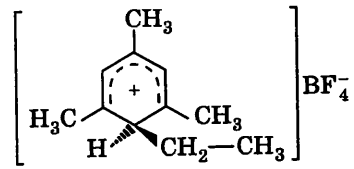
Во многих случаях π-комплексы удалось идентифицировать, чаще всего с помощью спектральных методов.

В отличие от π-комплексов σ-комплексы представляют собой истинно химические соединения, в которых электрофильный агент X^+ образует ковалентную связь за счет двух π-электронов одной из связей бензольного кольца. Таким образом, при образовании σ-комплекса электрофильный агент внедряется в ароматическую молекулу более «глубоко», чем в π-комплексе. В σ-комплексе один из атомов углерода бензольного кольца переходит в состояние sp^3-гибридизации, в котором все четыре связи направлены под углом 109°. При этом нарушается симметрия бензольного кольца, а группа X^+ и атом водорода оказываются выведенными из плоскости кольца:

σ-комплекс

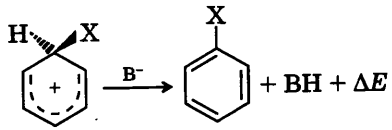
Оставшиеся четыре π-электрона бензольного кольца равномерно распределяются между пятью атомами углерода, образуя «структуру циклопентадиенилкатиона». Эта структура менее устойчива, чем ароматическая (примерно на 84 кДж/моль).

в присутствии BF_3:

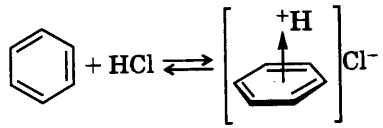


Электронодонорные заместители, повышая электронную плотность в ароматическом ядре, увеличивают стабильность как π-, так и σ-комплекса при электрофильном замещении.

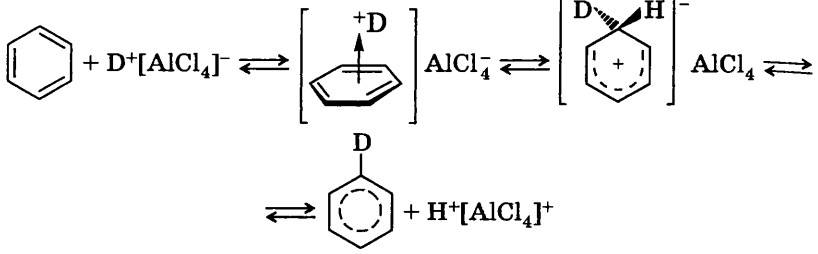
Как следует из приведенной выше схемы, реакции электрофильного замещения завершаются отщеплением от σ-комплекса протона и восстановлением ароматической системы. Как правило, этот процесс происходит при участии обладающего основными свойствами аниона B^-, присутствующего в реакционной среде, и сопровождается выделением энергии:



Будет ли образовываться π- и σ-комплекс, зависит как от ароматической структуры, так и от типа электрофильной частицы. Так, бензол при −50 °С образует с HCl комплекс состава 1 : 1, причем реакция обратима



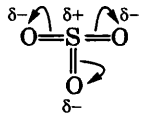
Так как при реакции с DCl в этих условиях при разложении комплекса образуется обратно бензол без следов замещения H на D, то становится ясно, что σ-комплекс не образовывался. Если же этот процесс провести в присутствии $AlCl_3$, то при разложении комплекса образуется смесь дейтерированных бензолов, в частности монодейтеробензол. Последнее может быть объяснено только тем, что после образования π-комплекса он



Рассмотрим энергетические изменения при реакции электрофильного замещения на примере реакции сульфирования бензола (рис. 60). При ароматическом замещении атакующей частицей не всегда является агент в том же состоянии, в котором он был введен в реакционную смесь. Так, при реакции сульфирования концентрированной серной кислотой электрофильным агентом является частица SO_3, всегда присутствующая в концентрированной серной кислоте:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

В молекуле SO_3 атом серы является электронодефицитным вследствие сильной поляризации двойной связи сера—кислород:



Можно предложить и другую интерпретацию возникновения заряда δ+ на атоме серы. При соблюдении правила октета

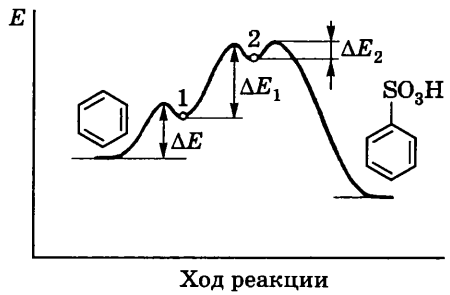
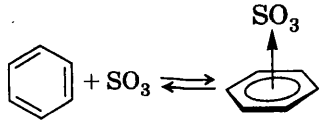


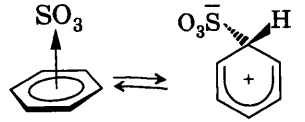
Рис. 60. Энергетические изменения при реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Так, первой стадией процесса является образование π-комплекса между π-электронной системой бензольного ядра (донор электронов) и электронодефицитным атомом серы в молекуле серного ангидрида SO_3:

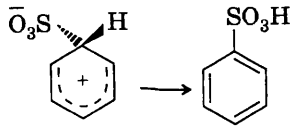


На энергетической кривой (см. рис. 60) этому π-комплексу соответствует точка 1, для достижения которой нужно преодолеть активационный барьер ΔE.

В ходе реакции π-комплекс перегруппировывается в σ-комплекс, которому соответствует точка 2 на кривой с преодолением барьера активации ΔE_1:



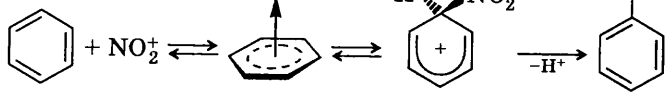
И наконец, при дальнейшем течении процесса σ-комплекс с переносом протона от атома углерода к атому кислорода в экзотермической реакции превращается в бензолсульфокислоту с преодолением барьера активации ΔE_2:



Рассмотрим отдельные реакции замещения, обращая внимание на природу атакующего агента.

Нитрование. Нитрование ароматических соединений смесью азотной и серной кислот обычно происходит в результате атаки бензольного кольца не молекулой азотной кислоты, а ионом нитрония NO_2^+, образующимся при взаимодействии азотной и серной кислот:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$



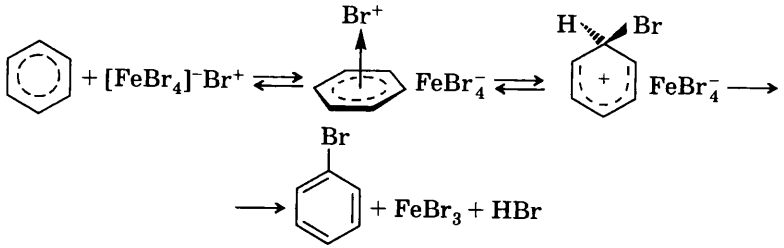
Присутствие в реакционной смеси заметных количеств воды мешает реакции, поскольку вода, сдвигая равновесие, уменьшает количество нитроний-катиона:

$$NO_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_2NO_3^+ \overset{HSO_4^-}{\rightleftarrows} HNO_3 + H_2SO_4$$

Галогенирование. При галогенировании ароматических соединений обычно применяют катализаторы, например безводные галогены алюминия или железа (III), вызывающие поляризацию или даже гетеролитическую диссоциацию молекулы галогена:

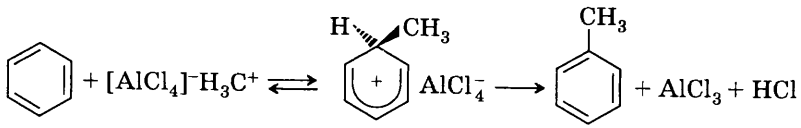
$$\overset{\delta+}{Br}\!\!-\!\!\overset{\delta-}{Br}\ldots FeBr_3 \quad \text{или} \quad [FeBr_4]^-Br^+$$

Положительный конец диполя атакует ароматическое соединение, а отрицательный входит в состав комплекса с катализатором:



Алкилирование. Алкилирование ароматических соединений обычно проводят галогеналкилами в присутствии хлорида алюминия. Эта реакция известна под названием *алкилирования по Фриделю — Крафтсу*. Роль катализатора в этой реакции в основном та же, что и при реакции галогенирования, — он продуцирует положительно заряженный карбониевый ион:

$$CH_3Cl + AlCl_4 \rightleftarrows [AlCl_4]^-H_3C^+$$



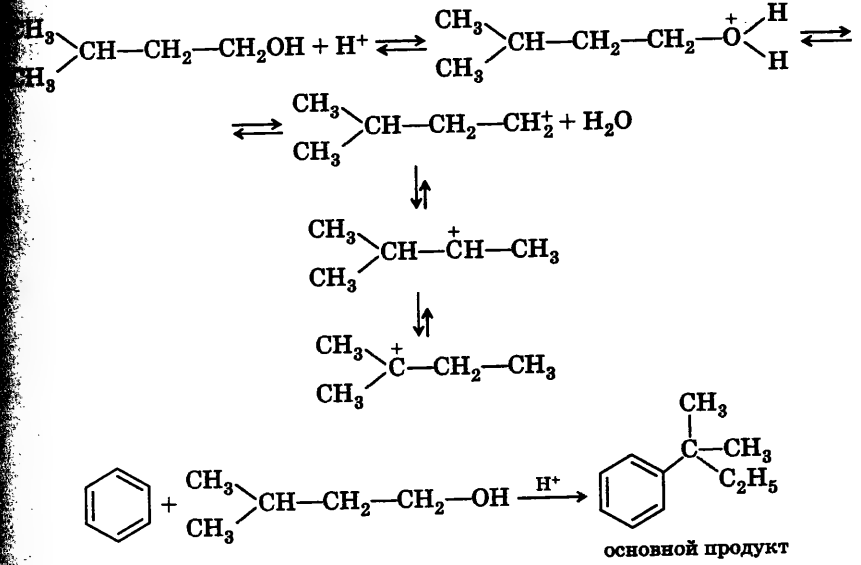
толуол

бкатион:

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightleftarrows CH_3CH_2^+$$

$$CH_3OH + H^+ \rightleftarrows CH_3\overset{+}{O}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightleftarrows \overset{+}{C}H_3 + H_2O$$

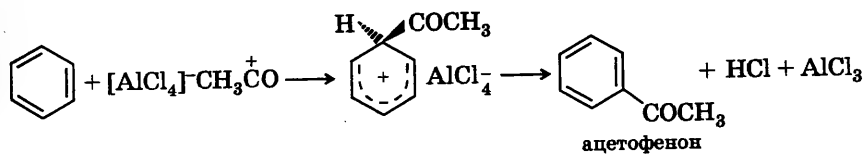
При алкилировании первичными спиртами почти всегда блюдается изомеризация углеродного скелета, что связано с регруппировкой первичных карбкатионов в более устойчивые вторичные и (если это возможно) третичные:



основной продукт

Ацилирование. Ацилирование (введение остатка кислоты RCO—) и алкилирование имеют много общего. В качестве ацилирующих агентов используют галогенангидриды и ангидриды кислот (см. гл. 17). Катализатором обычно служит хлорид алюминия:

$$CH_3COCl + AlCl_3 \rightleftarrows [AlCl_4]^-CH_3\overset{+}{C}O$$

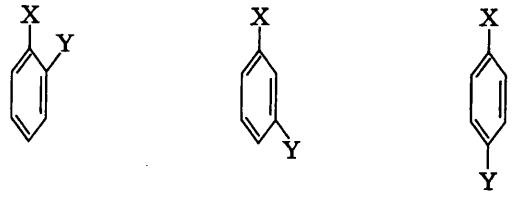


ацетофенон

При электрофильном замещении

Молекула бензола симметрична, и все атомы углерода совершенно равноценны, поэтому электрофильная частица (природа ее не имеет значения) при образовании σ-комплекса может атаковать с равной вероятностью любой из атомов углерода. Совершенно иначе идет замещение в соединениях типа

В соединениях такого типа симметрия π-электронного облака нарушена, и, естественно, электрофильная частица будет атаковать атом углерода с наибольшей электронной плотностью. В зависимости от природы заместителя при электрофильном замещении монозамещенных ароматических углеводородов могут образовываться три типа дизамещенных продуктов:



орто- *мета-* *пара-*

На основании большого фактического материала, а в последнее время и с помощью квантово-механических методов расчета оказывается возможным заранее предсказать, какое из доступных для замещения положений ядра будет замещаться предпочтительно.

Из диаграмм распределения электронных плотностей в молекулах анилина и нитробензола

щей будет направлена в *мета*-положение ядра. Однако методы квантово-механического расчета требуют специальной подготовки. Наличие же обширного фактического материала позволяет сформулировать простые, но важные закономерности по влиянию заместителей на ориентацию при электрофильном замещении.

При сопоставлении уже имеющихся заместителей в бензольном ядре по их направляющему действию при атаке электрофильной частицы можно получить два ряда:

1) группы, направляющие новый заместитель в *орто-* и *пара*-положения: OH, NH_2, NHR, NR_2, OR, CH_3 (и любой алкил), SH, SR, NHCOR, Hal; эти заместители называются *заместителями I рода*, или *орто-пара-ориентантами*;

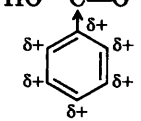
2) группы, направляющие новый заместитель в *мета*-положение: $\overset{+}{N}H_3$, NO_2, SO_3H, $CHal_3$, CHO, COR, COOH, COOR, CN — *заместители II рода*, или *мета-ориентанты*.

Сила ориентирующего влияния того или иного заместителя зависит от его положения в рядах. Наиболее сильные ориентанты занимают начало рядов, наиболее слабые — конец.

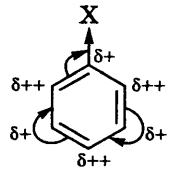
Замещение в производных бензола, содержащих ориентанты первого рода (кроме атомов галогена), как правило, идет легче, чем в самом бензоле. Замещение в производных бензола, содержащих заместитель второго рода, идет труднее, чем в самом бензоле. Сила этого влияния находится в такой же зависимости от положения заместителя в рядах, как и ориентирующее действие.

Любой заместитель взаимодействует с бензольным кольцом двояко: во-первых, оказывает на него индуктивное влияние (±*I*-эффект) и, во-вторых, может участвовать в сопряжении с бензольным кольцом (±*M*-эффект). Индуктивное влияние и сопряжение приводят к значительному изменению электронной плотности на атомах углерода бензольного кольца[1].

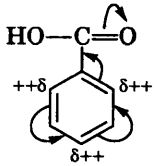
[1] Особенно ярко эти изменения наблюдаются в момент реакции, т. е. в реагирующей молекуле.



В этом случае атом углерода карбоксильной группы, непосредственно связанный с бензольным ядром, имеет пониженную электронную плотность (δ+) за счет поляризации двойной связи C=O. Это приводит к сдвигу σ-электронов связи атома углерода ядра с этим заместителем по направлению от кольца, и такое индуктивное влияние (−*I*-эффект) вызывает общее «обеднение» ядра электронами и появление некоторого положительного заряда у всех атомов углерода бензольного кольца (показано прямой стрелкой). Однако эффект сопряжения вследствие появления положительного заряда δ+ на атоме углерода ядра, связанном с заместителем, действует таким образом, что наибольшее «обеднение» электронами наблюдается в *о*- и *п*-положениях[1] (I). Сопряжение кратных связей заместителя с π-электронами бензольного кольца также приводит к смещению электронной плотности следующим образом (II):



(I)



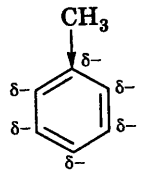
(II)

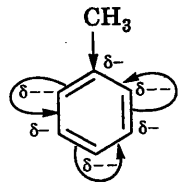
Эффект сопряжения (−*M*-эффект) в данных случаях приводит к смещению π-электронов кратных связей в направлении к гетероатомам, имеющим кратные связи.

Из схемы видно, что обусловленный отрицательным индуктивным эффектом (−*I*-эффект) больший положительный заряд *орто*- и *пара*-атомов углерода еще более увеличивается, так как именно от этих атомов оттягиваются π-электроны вследствие отрицательного эффекта сопряжения, а в *м*-положениях электронная плотность, наоборот, несколько увеличи-

[1] Значок δ++ обозначает, что в этом положении электронная плотность ниже, чем в положении со значком δ+.

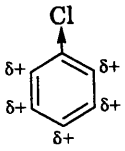
Иным должно быть распределение электронной плотности при наличии заместителя первого рода, например метильной группы:

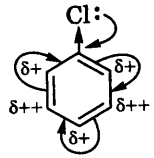




Положительный индуктивный эффект (+*I*-эффект) метильной группы сообщает ядру бензола общую повышенную электронную плотность, причем за счет эффекта сопряжения наибольшую в *о*- и *п*-положениях.

Иначе распределяется электронная плотность в том случае, когда заместителем является атом галогена (например, хлора). Как известно, хлор обладает отрицательным индуктивным эффектом. Этот −*I*-эффект вызывает общее обеднение бензольного кольца электронами (показано прямыми стрелками) и появление частичного положительного заряда у всех атомов углерода, причем за счет эффекта сопряжения больше обедняются электронами *о*- и *п*-положения:





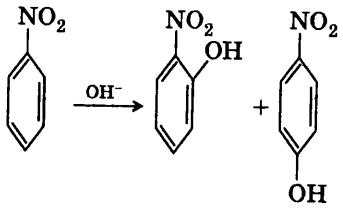
Однако атом хлора способен к проявлению слабого положительного эффекта сопряжения. Этот +*M*-эффект, действуя в противоположном направлении, приводит к некоторому повышению электронной плотности в *о*- и *п*-положениях. Поэтому замещение в первую очередь идет в *о*- и *п*-положения по отношению к атому галогена, но, естественно, труднее, чем в незамещенном бензоле.

Третий типичный случай — наличие заместителя, обладающего слабым отрицательным индуктивным эффектом (−*I*) и большим положительным эффектом сопряжения (+*M*). К таким заместителям относятся, например, группы OH и NH_2.

Однако сопряжение свободной электронной пары атома азота NH_2-группы или атома кислорода OH-группы приводит к значительному повышению электронной плотности в *о*- и *п*-положениях бензольного кольца:

Естественно, что электрофильная атака будет идти в *о*- и *п*-положения и легче, чем в молекуле бензола.

Следует отметить, что при реакциях нуклеофильного замещения заместители оказывают противоположное ориентирующее действие, так как нуклеофильная частица атакует места с наименьшей электронной плотностью. В качестве примера можно привести реакцию гидроксилирования нитробензола:



4. Механизм реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

Общепринятый механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ряду включает двухстадийное протекание реакции аналогично тому, как это было описано для электрофильного замещения. Первая

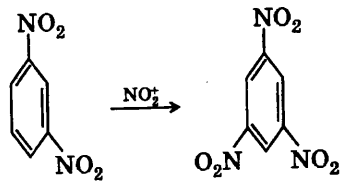
В нем ароматическая система нарушена, так как тип гибридизации ома углерода в реакционном центре переходит из sp^2 в sp^3. На второй дии отщепления аниона X^- приводит к восстановлению ароматиче-й системы, а результатом реакции является нуклеофильное замеще- X на Y.

Электроноакцепторные группы, находящиеся в бензольном ядре, та-, как NO_2, NO, C≡N, «обедняют» бензольное кольцо электронами, самым облегчая атаку бензольного кольца нуклеофильной частицей.

5. Согласованная и несогласованная ориентация

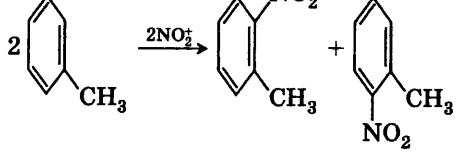
Согласованная ориентация. При наличии в бензоль-ом ядре двух заместителей их ориентирующее влияние мо-ет быть согласованным, когда они направляют третий замес-итель в одно и то же положение. Это характерно для *м*-двузаещенных, в которых оба заместителя принадлежат к одному оду (безразлично, к первому или второму), и для *о*- и *п*-двузаещенных, содержащих заместители различных родов.

Так, *м*-двузамещенные, в которых оба заместителя отно-ятся ко второму роду (*м*-ориентанты), дают при введении третьего заместителя один изомер. Например, *м*-динитробен-ол может превратиться, правда в очень жестких условиях, 1,3,5-тринитробензол:



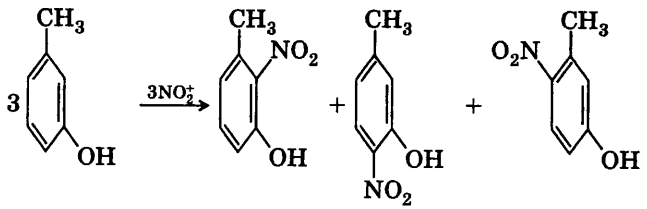
согласованная ориентация

В отличие от этого *м*-двузамещенные, содержащие замес-тители первого рода (*о*- и *п*-ориентанты), могут дать до трех изомеров (или если заместители в исходном соединении одина-



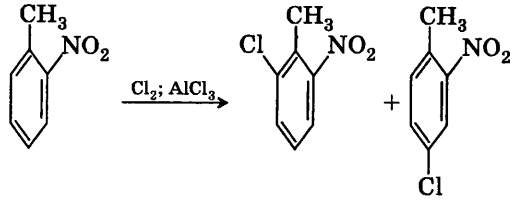
согласованная ориентация

При нитровании *м*-крезола образуются три изомерных нитросоединения:



согласованная ориентация

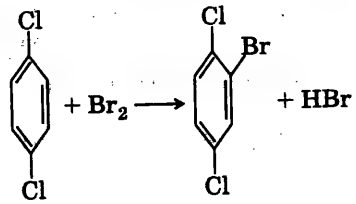
о-Двузамещенные, содержащие заместители различных родов, также дают два изомера. Примером может служить *о*-нитротолуол. При хлорировании *о*-нитротолуола в качестве главного продукта образуется 6-хлор-2-нитротолуол и в меньшем количестве 4-хлор-2-нитротолуол:



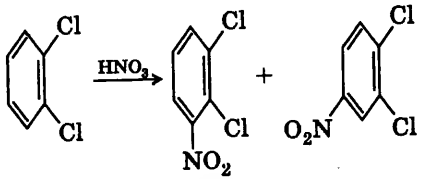
6-хлор-2-нитротолуол 4-хлор-2-нитротолуол

Несогласованная ориентация. Имеются и такие двузамещенные бензолы, в которых один из заместителей направляет новые группы в иные положения, чем второй заместитель. Для этих соединений характерно наличие двух заместителей одного рода, находящихся в *о*- и *п*-положении друг к другу, или двух заместителей различных родов, расположенных в *м*-положении. В таких случаях несогласованной ориентации

-двузамещенных бензола с одинаковыми заместителями пример, в *п*-дихлорбензоле, *п*-ксилоле):

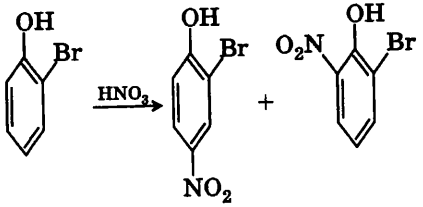


Соединения с одинаковыми заместителями в *о*-положении ычно образуют смесь двух изомеров. Например, при нитровании *о*-дихлорбензола получается как 3-нитро, так и 4-нитрозамещенное:

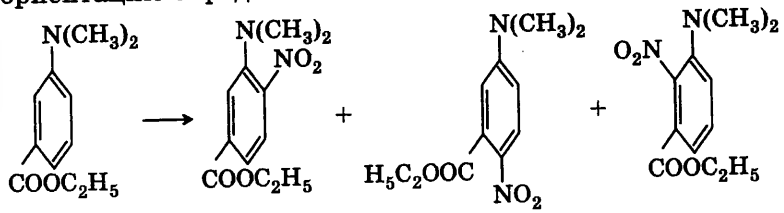


несогласованная ориентация

Если заместители обладают разной ориентирующей силой, о, как правило, ориентацию определяет более сильный ориентант (здесь ОН-группа):



Если в молекуле бензола имеются заместители I и II родов, то ориентацию определяет в основном заместитель I рода:

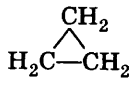


Алициклические углеводороды. Основы конформационного анализа

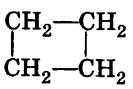
Углеводороды, в которых углеродные цепи образуют циклы, не обладающие ароматическим характером, относятся к классу алициклических (т. е. алифатических, циклических углеводородов).

1. Номенклатура и изомерия

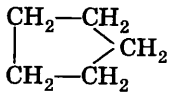
Строение алициклов очень разнообразно. Наиболее простые по строению, называемые полиметиленовыми углеводородами, состоят из нескольких CH_2-групп, соединенных в цикл:



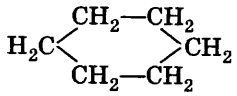
циклопропан



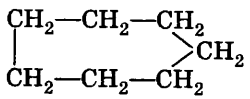
циклобутан



циклопентан



циклогексан



циклогептан

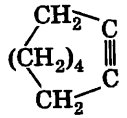
Их состав выражается формулой C_nH_{2n}, той же, что и углеводородов ряда этилена, однако это предельные углеводороды, их углеродные атомы связаны лишь простыми σ-связями. По номенклатуре ИЮПАК их называют *циклоалканами*. Хотя состав циклоалканов и выражается одной и той же формулой C_nH_{2n}, они не являются гомологами, так как их реакционная способность сильно различается.

логи циклоалканов (особенно циклопентан
а) содержатся в нефтях, и их часто называют нафтенами
ли циклопарафиновыми углеводородами из-за химической
ертности).

Если в цикле имеются кратные связи, углеводород относят соответствующему классу. Например:

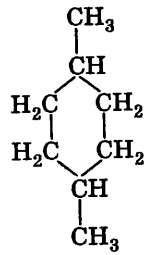
циклобутен

циклопентадиен

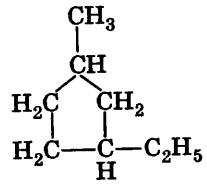


циклооктин

Заместители нумеруются в соответствии с их положением в
икле таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной:



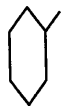
1,4-диметилциклогексан



1-метил-3-этилциклопентан,
а не 1-метил-4-этилциклопентан

Замещающие группы, образованные из циклоалканов путем удаления одного атома водорода, называют, заменяя в названии соответствующего углеводорода суффикс *-ан* на *-ил*, например циклогексил — от циклогексана, циклопентил — от циклопентана и т. д.:

циклопентил

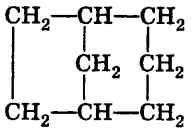


циклогексил

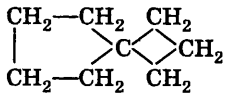
циклопропил

Алициклические углеводороды более сложного строения классифицируются по числу циклов (би-, трициклические и т. д.) или рассматриваются как спироуглеводороды, если имеют только один углеродный атом, общий для двух циклов.

в каждой из трех связей, которые соединяют два атома, являющихся общими для обоих циклов:



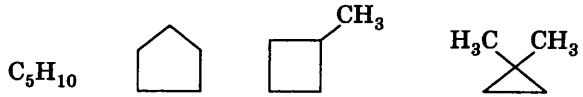
бицикло[3,2,1]октан



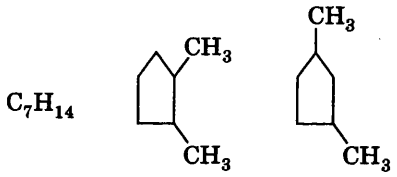
спиро[3,4]октан

Изомерия. В ряду алициклов имеются следующие виды изомерии.

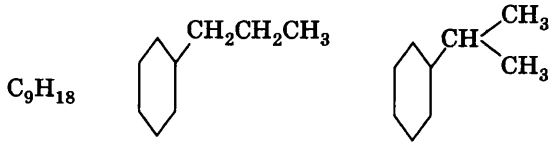
1. Изомерия по величине цикла:



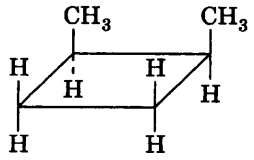
2. Изомерия по положению заместителей в цикле:



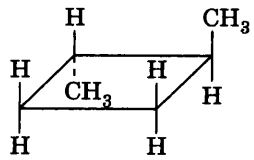
3. Изомерия в боковых цепях:



4. В связи с тем что в циклах свободное вращение вокруг простых связей С—С невозможно, при наличии различных заместителей у разных атомов углерода цикла возможно существование *цис-транс*-изомеров (см. гл. 5, разд. 8):



цис-1,2-диметилциклобутан



транс-1,2-диметилциклобутан

После того как было доказано существование циклических тем с разным числом атомов углерода в кольце, возник воп- об их относительной устойчивости, которая вначале иссле- алась чисто эмпирически. Первоначально была установле- лишь непрочность четырехчленных и особенно трехчлен- х циклов, а шестичленному кольцу долгое время приписы- лась исключительная по сравнению со всеми другими клами устойчивость. Однако постепенно стало ясно, что все клы, начиная с пятичленного, довольно близки по устойчи- сти.

Первые общие теоретические соображения, касающиеся носительной устойчивости различных циклов, были выска- ны Байером в 1885 г. на основе представления Вант-Гоффа о траэдрической модели углеродного атома. Байер исходил из ух предположений: во-первых, о том, что циклические руктуры должны быть плоскими, а во-вторых, что отклоне- ие валентных углов от угла 109°28′ (угол между направле- иями связей в правильном тетраэдре) является мерой напря- енности цикла.

Такие отклонения для каждого направления валентностей егко рассчитать: они составляют половину разности между 09°28′ и величиной внутреннего угла соответствующего пра- ильного многоугольника. Например, для циклопропана (109°28′ – 60°)/2 = 24°44′.

Теоретически для шести простейших циклов эти отклоне- ия имеют следующие значения:

Циклопропан . . . . . +24°44′	Циклогексан . . . . . −5°16′
Циклобутан . . . . . +9°44′	Циклогептан . . . . . −9°33′
Циклопентан . . . . . +0°44′	Циклооктан . . . . . −12°51′

Мера напряженности цикла обусловливает легкость или трудность образования цикла и его относительную устойчи- вость. Таким образом, по Байеру, наиболее устойчивым дол- жен быть пятичленный цикл, а следующим по устойчивости — шестичленный. Четырехчленный и семичленный циклы долж- ны обладать меньшей и почти одинаковой степенью устой- чивости. Высшие же циклы должны быть все менее и менее устойчивыми. В дальнейшем оказалось, что этот вывод невер- рен, так как циклы с числом CH_2-групп больше четырех не яв-

тичленные циклы преобладают над структурами с малыми и большими циклами.

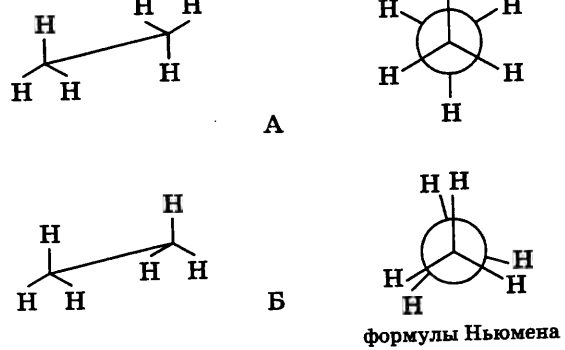
3. Основы конформационного анализа[1]

Поворот вокруг двойной связи невозможен без нарушения π-связи, что требует затраты энергии около 250 кДж/моль. Это является причиной существования *цис-транс*-изомерии олефинов и их производных.

Вращение вокруг простой связи долгое время считалось свободным. Лишь в 1936 г. была впервые высказана мысль, что это вращение заметно затруднено. При сближении двух несвязанных атомов на расстояние, чуть меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, начинается противодействие — отталкивание электронных оболочек этих атомов, которое резко увеличивается по мере их дальнейшего сближения. При образовании связи расстояние между двумя атомами углерода становится меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Соответственно сближаются в пространстве и связанные с этими атомами группы настолько, что становится возможным пространственное взаимодействие между ними.

Рассмотрим, например, молекулу этана. При вращении одной метильной группы в этане относительно другой на 360° молекула трижды принимает каждую из приведенных форм (А и Б). В форме Б атомы водорода находятся на минимальном расстоянии друг от друга и максимально взаимодействуют. Подобную форму молекулы называют *заслоненной*. Энергетически наиболее выгодным оказывается положение, при котором одна метильная группа повернута относительно другой на 60°. Разница в энергиях этих двух положений составляет около 12 кДж/моль. Благодаря этой разности в энергиях вращение группы CH_3 вокруг связи С—С в этане становится неравномерным. Попав в наиболее выгодное положение, молекула в нем

[1] Подробно с методом конформационного анализа можно ознакомиться в кн.: *Потапов В. М.* Стереохимия. М., Химия, 1976.



формулы Ньюмена

Для того чтобы построить проекцию Ньюмена, молекулу рассматривают вдоль связи между двумя атомами; эти атомы изображают кружком, а связи их с другими атомами — линиями, направленными от точки за пределами круга к его центру. Линии, представляющие связи атомов, находящихся ближе и дальше от наблюдаемых атомов, заканчиваются соответственно в центре круга или на окружности. Если же связи при проекции накладываются друг на друга, то их изображают, немного сдвинув относительно друг друга.

При небольшом запасе энергии (при низких температурах) молекула не может выйти из заторможенного положения. Таким образом, полное свободное вращение метильных групп невозможно. Метильные группы лишь несколько отклоняются от заторможенного положения в ту или в другую сторону. Если же запас энергии молекулы превышает 12 кДж/моль, молекула последовательно переходит из одного заторможенного состояния в другое, быстро проскакивая промежуточное положение противостояния, и вращение делается полным.

Этан при обычной температуре (0—20 °С) представляет собой смесь молекул с сильным (1000/1) преобладанием формы А. Чем выше температура, тем больше вероятность перехода и тем легче он происходит, и наоборот.

Таким образом, потенциальная энергия молекулы этана зависит от двугранного угла φ между двумя связями С—Н у соседних атомов углерода, принятых за основные. При φ, равном 120 и 240°, реализуется заслоненная конформация (А), а при φ, равном 60, 180 и 300°, — заторможен-

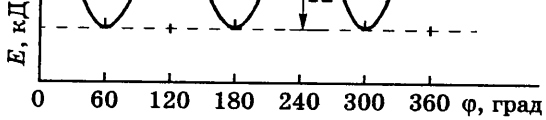
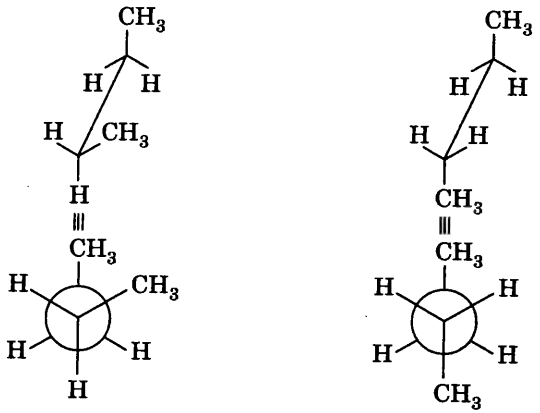


Рис. 61. Потенциальная энергия молекулы этана как функция угла φ между метильными группами

ная конформация (Б). На рис. 61 изображено изменение потенциальной энергии молекулы этана в зависимости от изменения угла φ.

В случае молекулы бутана возможны две заторможенные конформации. Они называются *гош-* и *анти*-конформациями. Их удобно представить с помощью проекционных формул Ньюмена. *Гош-* и *анти*-конформации — наиболее стабильные конформации молекулы бутана, причем *анти*-конформация немного более стабильна, чем *гош-*, потому что в первой две метильные группы расположены так далеко друг от друга, как только возможно. Имеющееся различие в энергии между конформациями приводит к тому, что в любой момент времени 69% молекул бутана находится в *анти*-конформации, а 31% — в *гош*-конформации:



гош-

анти-

В других молекулах с более объемными заместителями разница между энергиями соответствующих состояний больше, чем у этана. Например, у гексахлорэтана она составляет около 62 кДж/моль, поэтому свободное вращение в молекулах гексахлорэтана при комнатной температуре заметно заторможено.

Энергетически неравноценные формы молекул, переходящие друг в друга только за счет свободного вращения или изгиба связей, называются *конформациями*.

стояниях. Любая конкретная конформация молекулы является лишь временным ее состоянием — молекулы постоянно переходят из одной конформации в другую. С удлинением углеродной цепи молекулы число возможных конформаций растет и их энергетические взаимоотношения осложняются.

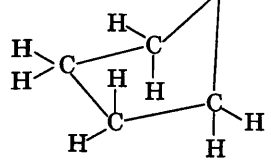
Рассмотрение возможных конформаций соединения, выбор наиболее выгодной, сравнение конформаций переходных состояний, объяснение направления реакции с точки зрения конформационных представлений или предсказание этого направления, изучение физических и химических свойств конформеров объединяются понятием *конформационный анализ*.

В алициклическом ряду эти представления наиболее разработаны для шестичленных циклов. В алициклических углеводородах кроме углового напряжения, которое тем выше, чем больше отклонение валентного угла в цикле от тетраэдрического, существует напряжение, связанное с тем, что атомы водорода находятся частично или полностью в заслоненных положениях. В циклопропане, например, каждый атом углерода связан с двумя другими и невалентных взаимодействий атомов углерода друг с другом нет. Иначе обстоит дело в случае циклобутана, где помимо углового напряжения и энергии взаимодействия четырех пар атомов водорода существует некоторое дополнительное напряжение, связанное с взаимодействием между первым и третьим атомами углерода, расстояние между которыми равно всего 0,22 нм.

Теоретический расчет суммы всех напряжений в плоском циклобутане приводит к цифре, которая намного превосходит экспериментальную величину, полученную из термохимических данных. Поэтому в настоящее время принято считать, что в циклобутане один из атомов цикла несколько выдается над плоскостью трех остальных. Выход атома углерода из плоскости цикла уменьшает общую энергию напряжения в циклобутане.

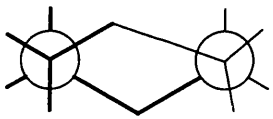
Напряжение в цикле, возникающее вследствие того, что для некоторых этановых фрагментов цикла невозможны наиболее выгодные заторможенные конформации, называется *торсионным* (поворачивающим). Неплоская конформация циклопентана возникает именно из-за торсионного напряжения.

В циклопентане почти нет углового напряжения (отклонение валентного угла от тетраэдрического составляет всего 0°44′), однако торсионное напряжение значительно. Оно связано с взаимным отталкиванием пяти пар атомов водорода, находящихся в заслоненных положениях. В результате этого один из атомов углерода выходит из плоскости цикла на ~ 0,05 нм, хотя такое искривление цикла несколько увеличивает угловое

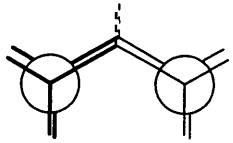


При построении модели циклогексана отчетливо видно, что угловое напряжение заметно уменьшается для конформации типа «кресло» и типа «ванна»:

Однако конформация «кресло» полностью свободна от торсионного напряжения (все этиленовые фрагменты имеют заторможенную конформацию)



конформация «кресло» для циклогексана



конформация «ванна» для циклогексана

в то время как в конформации «ванна» этиленовые фрагменты имеют заслоненную конформацию, что довольно невыгодно с энергетической точки зрения. Разница в свободных энергиях обоих конформеров (около 33 кДж/моль) слишком мала для того, чтобы конформеры можно было разделить как индивидуальные вещества, но достаточно велика, чтобы циклогексан существовал преимущественно в конформации «кресло».

Молекула циклогексана, находящаяся в конформации «кресло», при обычных условиях (20 °С) претерпевает быструю инверсию (около 10^5 раз в секунду):

При этом все экваториальные атомы водорода становятся аксиальными, и наоборот (см. далее).

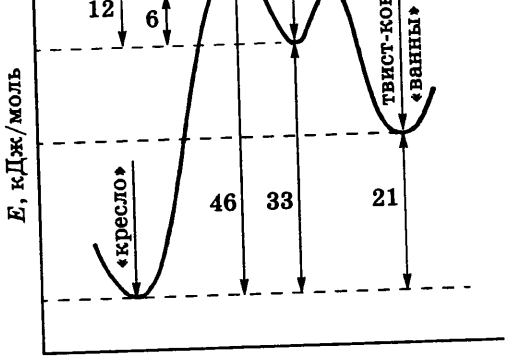
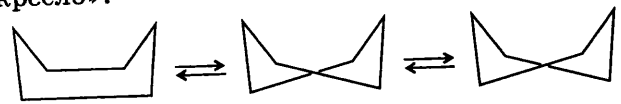


Рис. 62. Энергетика конформационных переходов в незамещенном циклогексане

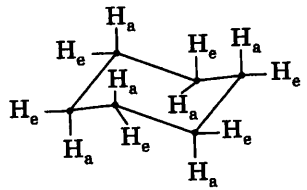
Если конформацию «ванны» подвергнуть скручиванию, то можно заметно уменьшить торсионное напряжение, и твист-форма уже только на 21 кДж/моль менее выгодна, чем форма «кресло»:



твист-конформации

Энергетика конформационных переходов изображена на рис. 62.

Рассмотрим теперь направление связей С—Н в конформации «кресло» циклогексана. Проведем плоскость, наиболее близкую ко всем углеродным атомам циклогексана в форме «кресло»:



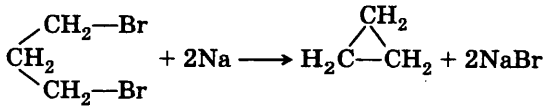
Шесть атомов водорода располагаются приблизительно в этой плоскости по экватору молекулы — они называются экваториальными (H_e), шесть же С—Н-связей направлены прибли-

нять экваториальные положения (меньше пространственные затруднения) и часто определяют конформацию цикла.

Очень важную роль в развитии конформационного анализа сыграл метод ПМР. В связи с тем что химический сдвиг и константы спин-спинового взаимодействия различны для H_e и H_a, появилась возможность различать конформеры. Обычным приемом является съемка спектров при низких температурах. Так, если при 20 °С обе формы «кресла» переходят друг в друга 10^5 раз в секунду, то при −80 °С скорость перехода уменьшается на четыре порядка и их уже можно различить в спектре ПМР.

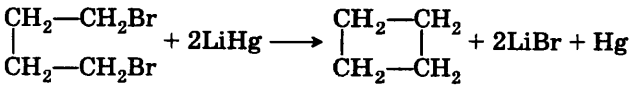
4. Методы получения

Внутримолекулярная реакция Вюрца. Она позволяет получать трех-, четырех- и пятичленные циклы:



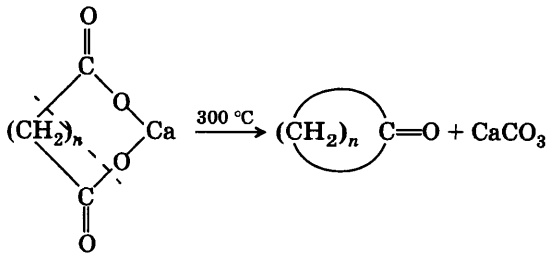
1,3-дибромпропан — циклопропан

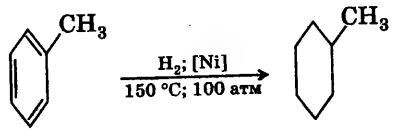
Для получения четырех- и пятичленных циклов реакцию можно проводить с амальгамой лития:



1,4-дибромбутан — циклобутан

Пиролиз кальциевых или ториевых солей двухосновных кислот. Это общий метод синтеза циклов, содержащих пять или более атомов углерода (циклы с числом атомов более семи образуются с низкими выходами):





толуол — метилциклогексан

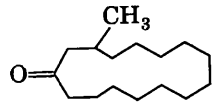
5. Физические свойства

По физическим свойствам алициклические углеводороды почти не отличаются от алканов, что хорошо видно из табл. 19 и 23.

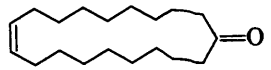
Таблица 23. **Физические свойства циклоалканов**

Углеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	ΔH на группу CH_2, кДж/моль
Циклопропан	−127	−35	—	699
Циклобутан	−50	−13	—	687
Циклопентан	−93	49	0,7512	666
Циклогексан	−7	81	0,7793	657
Циклооктан	−14	151	0,8351	662

Некоторые кетоны, содержащие большие циклы, обладают очень сильным запахом и используются в парфюмерии, например:



мускон (мускусный бык)



цибетон (виверра)

6. Химические свойства

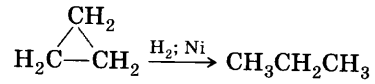
За исключением циклопропана и в меньшей степени циклобутана, все остальные циклоалканы по реакционной способности не отличаются от инертных алканов.

Циклопропан занимает в этом ряду особое место. По современным представлениям, σ-связи в циклопропане отличаются

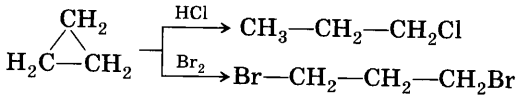
а) *б)*

Рис. 63. Перекрывание электронных облаков в циклопропане (*а*) и распределение максимальной электронной плотности (*б*)

вания электронных облаков вследствие взаимного отталкивания располагаются не на прямых, соединяющих атомы углерода (рис. 63, *а*). За счет этого напряжение уменьшается (угол между связями, который теоретически должен быть 60°, увеличивается до 106°), но связи приобретают частично ненасыщенный характер («банановые» связи) (рис. 63, *б*), так как в этом случае максимальная электронная плотность расположена вне линии связи между атомами, так же как у π-связи в алкенах. Именно поэтому уже при 80 °С над никелевым катализатором циклопропан гидрируется в пропан:

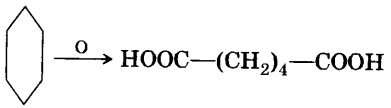


Галогены и галогеноводородные кислоты легко размыкают цикл:



7. Методы идентификации циклоалканов

Так как по реакционной способности циклоалканы (за исключением циклопропана) близки к алканам, то для идентификации их обычно не применяют химические методы. Иногда применяют жесткое окисление, приводящее при разрыве цикла к дикарбоновой кислоте с тем же числом углеродных атомов:



ИК-спектры циклоалканов схожи с ИК-спектрами алканов. Различие заключается лишь в отсутствии поглощения при 1380 $см^{-1}$, характерного для концевых CH_3-групп. Подобно алканам, циклоалканы не по-

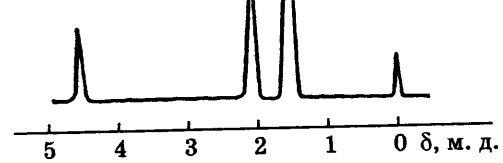


Рис. 64. ПМР-спектр метиленциклогексана

ощают в УФ-области выше 200 нм, поэтому их часто используют в качестве растворителей при снятии УФ-спектров других соединений.

Специфика циклопропанового цикла позволяет легко определить его личие по спектрам ПМР. Протоны, непосредственно связанные с ним, ют сигналы в очень сильных полях (0,1—0,6 м. д.). Для больших цикв алициклические протоны поглощают в «алкановой» области, причем большинстве случаев они очень плохо разрешены.

На рис. 64 приведен ПМР-спектр метиленциклогексана. На ней вид- сигналы от протонов трех типов. В слабых полях (4,55 м. д.) синглет ротонов $=CH_2$ (интенсивность 2 протона). В области 2,12 м. д. широкий инглет (интенсивность 4 протона) от двух CH_2-групп, соседних с двойй связью. И наконец, синглет в области 1,51 м. д. (интенсивность 6 ротонов) от остальных трех CH_2-групп.

8. Полиэдрические циклоалканы

В последнее время большой интерес вызвали синтезы и реакции циоалканов с высокой степенью конденсированности. Помимо чисто теоретического интереса они оказались весьма перспективными в практическом отношении, так как обладают очень высокой степенью упаковки в кристаллах и, следовательно, высокой теплотворностью на единицу объема:

призман C_6H_6 (неустойчив)

кубан C_8H_8 (т. пл. 131 °С)

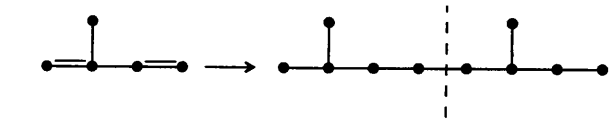
адамантан $C_{10}H_{16}$ (т. пл. 269 °С)

Призман и кубан имеют также значительный запас внутренней энергии за счет напряжения связей, освобождающейся при сгорании. Поэтому структуры такого типа могут рассматриваться как весьма перспективные топливные смеси.

каротиноиды, стероиды

В растительном и в меньшей мере в животном мире очень широко распространены вещества, являющиеся по строению скелета димерами, тримерами, тетрамерами и т. д. изопрена $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3, 4, 5$ и т. д. и называемые *изопреноидами*.

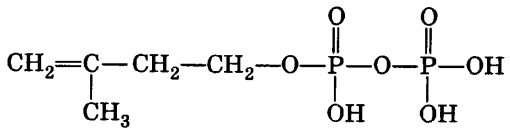
При детальном изучении изопреноидов было выяснено и некоторое общее правило, которое заключается в том, что подавляющее большинство изопреноидов построено из изопреновых молекул, соединенных по принципу «голова—хвост»:



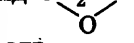
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ — изопрен

соединение по принципу «голова—хвост»

Изопреновое правило несколько формально, и из него не следует делать вывод, что именно сам изопрен является исходным соединением при биосинтезе изопреноидов. На самом деле такими исходными структурами являются кислородсодержащие вещества со скелетом изопентана, например 3-метилбутенилпирофосфат:



$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-OH$



пользуется для введения фрагмента $—CH_2CH_2OH$; метилид CH_3I — для введения $—CH_3$; ацетоуксусный эфир $H_3COCH_2COOC_2H_5$ — для введения $CH_3COCH_2—$ или CH_2COOH и т. д.

1. Природные источники изопреноидов

При отгонке с водяным паром из измельченных листьев, цветков или семян некоторых растений могут быть выделены так называемые *эфирные масла*. Это сильно и зачастую приятно пахнущие жидкости, поэтому многие из них широко применяются в парфюмерии, фармации, кондитерской промышленности (розовое, лимонное, лавандовое масла, масло жасмина и др.). Большинство из них представляет собой сложную смесь углеводородов терпенов и их кислородсодержащих производных — терпеноидов. Именно эти вещества придают аромат цветам, плодам, а также продуктам растительного происхождения.

Эфирные масла являются во многих случаях защитными веществами растений и обладают бактерицидными и фитонцидными свойствами.

Смесь терпенов различного строения представляет собой *скипидар*. Значительные хвойные массивы во всем мире используются для получения *живицы*. Для этого на стволе хвойного дерева наносят специальные надрезы (карры), часто их обрабатывают различными химическими веществами, чтобы раны не зарастали слишком быстро. Выделяющуюся из ран смолу — живицу — собирают и подвергают перегонке с водяным паром. Отгоняющийся с паром дистиллят представляет собой скипидар, а не перегоняющаяся с паром твердая смола называется *канифолью*. Канифоль широко применяется при изготовлении бумаги, в лакокрасочном и мыловаренном производстве. Она представляет собой смесь сложных органических кислот.

$C_{10}H_{16}$ или $(C_5H_8)_2$. В молекуле терпенов содержится на шесть атомов водорода меньше, чем в молекуле соответствующего предельного углеводорода $C_{10}H_{22}$.

Исходя из того, что каждая двойная связь, как и замыкание кольца, уменьшает число атомов водорода на два, терпены можно разделить на четыре группы:

1) алифатические терпены, молекулы которых имеют открытую цепь и содержат 10 атомов углерода и три двойные связи;

2) моноциклические терпены, в молекулах которых имеется одно кольцо из атомов углерода и две двойные связи;

3) бициклические терпены, в молекулах которых содержится два кольца из атомов углерода и одна двойная связь;

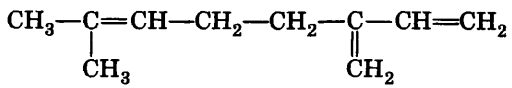
4) трициклические терпены, в молекулах которых нет двойных связей, а атомы углерода образуют три кольца.

Наибольшее распространение имеют моноциклические и бициклические терпены.

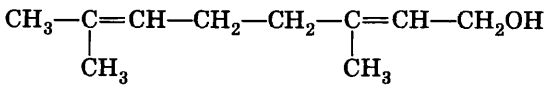
В эфирных маслах кроме терпенов ($C_{10}H_{16}$) часто встречаются и более сложные углеводороды того же состава, но более высокой молекулярной массы. Состав их можно выразить общей формулой $(C_5H_8)_n$. Для терпенов $n = 2$, для политерпенов $n > 2$. Политерпены подразделяются на сесквитерпены — $C_{15}H_{24}$ ($n = 3$), дитерпены — $C_{20}H_{32}$ ($n = 4$), тритерпены — $C_{30}H_{48}$ ($n = 6$) и т. д.

3. Простейшие терпены и терпеноиды

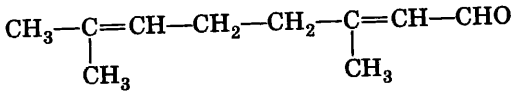
Алифатические терпены. В эфирном масле хмеля содержится *мирцен* — представитель алифатических терпенов:



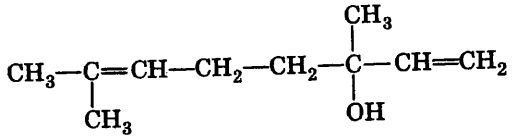
В эфирном масле герани содержится алифатический терпеноид — спирт, родственный мирцену, — *гераниол*:



...ском родстве с гераниолом находится и ... ...о получаемый мягким окислением гераниола:

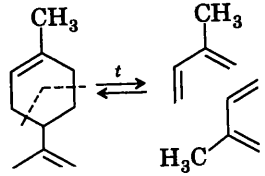


цитраль



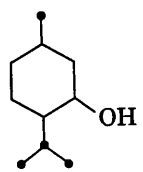
линалоол

Моноциклические терпены. В лимонном масле и в ...кипидаре содержится один из простейших моноциклических ...рпенов — *лимонен*. При его пиролизе могут быть легко полу...ены две молекулы изопрена, который в свою очередь по схеме ...ильса—Альдера при нагревании дает дипентен:

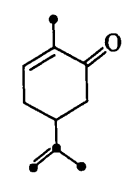


лимонен

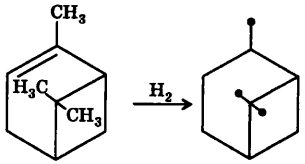
Из кислородных производных со скелетом лимонена большое значение имеют *ментол*, обладающий слабыми антисептическими свойствами и являющийся основой мятного эфирного масла, и *карвон* (содержится в тминном и укропном маслах):



ментол

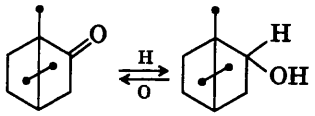


карвон



α-пинен пинан

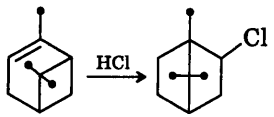
К бициклическим терпеноидам относится и *камфора*, с древних времен употребляемая как лекарство для стимулирования работы сердца. Восстановление камфоры приводит к природному спирту — *борнеолу*, который при окислении снова дает камфору:



камфора борнеол

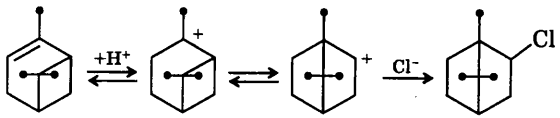
В настоящее время освоен промышленный метод синтеза камфоры.

Химические реакции даже простейших терпенов весьма сложны и проходят, как правило, с перегруппировками, приводящими к изменению углеродного скелета. Так, например, при присоединении хлороводорода к α-пинену образуется борнилхлорид:



борнилхлорид

Эта реакция — типичный пример карбкатионных перегруппировок, получивших название *перегруппировок Вагнера — Меервейна*:



(I) (II)

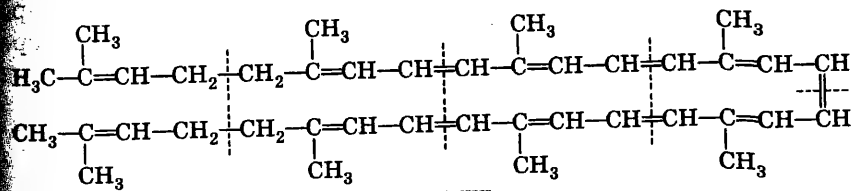
...ет обычная стабилизация за счет атаки аниона хлора и образуется ...илхлорид.

4. Каротиноиды

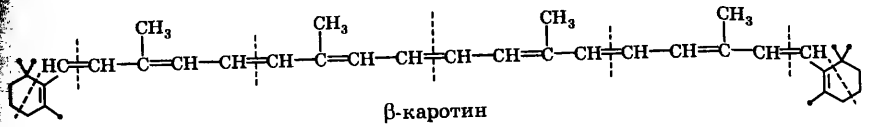
Каротиноидами называются природные окрашенные пиг...ты, сходные по строению с *каротином* — желто-красным ...еством (именно присутствием каротина обусловлен цвет ...кови). Каротиноиды являются полиеновыми растительны...пигментами, в их молекулах содержится большое число со...яженных двойных связей, чем и объясняется их окраска. ...ротиноиды растворимы в растительных и животных жирах, ...льшинство их легко окисляется кислородом воздуха.

Животные организмы не могут синтезировать каротино...ды и должны получать их с растительной пищей; многие ка...тиноиды играют роль витаминов.

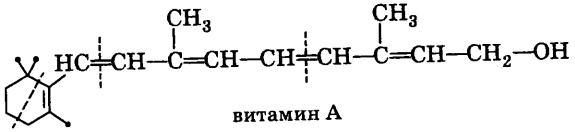
Ликопин. Окраска томатов и плодов шиповника зависит ...авным образом от присутствия в них ликопина — углеводо...рода состава $C_{40}H_{56}$. Это кристаллическое вещество (т. пл. ...9 °С), призматические кристаллы которого окрашены в кар...иново-красный цвет:



ликопин



β-каротин



витамин А

переходит в предельный углеводород $C_{40}H_{82}$. Изучение реакций расщепления ликопина позволяет принять для него формулу, согласно которой в молекуле ликопина восемь раз повторяется чередование фрагмента, характерного для углеродного скелета изопрена. Молекула ликопина состоит как бы из двух равных, симметрично расположенных частей.

Каротин. Каротин $C_{40}H_{56}$ изомерен ликопину. Он содержится в моркови, во многих цветах, плодах, кровяной сыворотке, в листьях. Для каротина известны три изомера: α-каротин (т. пл. 187 °С), β-каротин (т. пл. 183 °С) и γ-каротин (т. пл. 178 °С).

Формулу β-каротина можно вывести из формулы ликопина, замыкая в последней оба конца цепи атомов углерода в шестичленные циклы.

Строение α-каротина отличается от строения β-каротина лишь иным расположением двойной связи в одном из колец.

γ-Каротин по своему строению занимает промежуточное положение между β-каротином и ликопином: одна половина его молекулы аналогична половине молекулы β-каротина, другая — половине молекулы ликопина (т. е. в молекуле γ-каротина содержится только одно кольцо).

Витамин А. По строению витамин А близок к β-каротину. Он представляет собой светло-желтую маслянистую жидкость состава $C_{20}H_{29}OH$. Витамин А хорошо растворим в жирах и может быть перегнан в высоком вакууме.

Молекула витамина А соответствует точно половине молекулы β-каротина, причем к месту разрыва по двойной связи в центре молекулы присоединены гидроксильная группа и атом водорода; все двойные связи витамина А имеют *транс*-конфигурацию.

Витамин А содержится в коровьем молоке (особенно много его летом, когда коровы питаются свежей травой), масле, яичном желтке, рыбьем жире, в большинстве овощей и фруктов. Он является фактором роста. Недостаток витамина А вызывает резкое исхудание, высыхание роговицы глаз и понижение сопротивляемости организма инфекциям.

В пищевом рационе витамин А можно заменить каротином, который является *провитамином* А. В организме каротин переходит в витамин А.

Витамин А генетически связан со светочувствительным пигментом *родопсином*, находящимся в органах зрения.

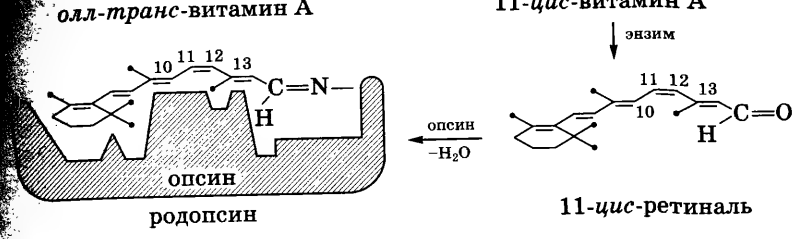


Рис. 65. Генетическая связь витамина А с родопсином

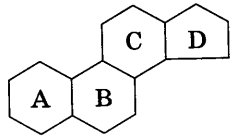
олл-транс-Витамин А[1] (обычный витамин А) может энзиматически конвертироваться в 11-*цис*-витамин А и затем окисляться в альдегид-11-*цис*-ретиналь; последний соединяется с белком опсином [возникает связь типа связи в шиффовых основаниях (см. гл. 16, разд. 7)] и образует родопсин (λ_{max} около 500 нм).

При действии света фрагмент 11-*цис*-ретиналя в родопсине конвертирует во фрагмент *олл-транс*-ретиналя и максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область (λ_{max} около 0 нм) (рис. 65).

Далее может идти гидролиз до опсина и *олл-транс*-ретиналя и энзиматическое восстановление последнего до *олл-транс*-витамина А.

5. Стероиды

К стероидам относится обширный класс природных веществ, в молекулах которых содержится скелет полностью гидрированного циклопентанофенантрена:



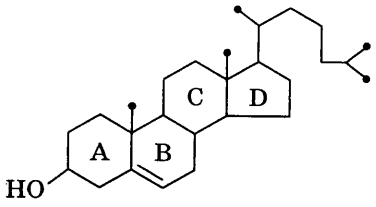
Таковы стерины, желчные кислоты, половые гормоны, сердечные яды наперстянки и различных видов строфанта и ряд других соединений.

[1] Приставка *олл* означает «полностью» (от англ. *all* — все), т. е. в молекуле все двойные связи имеют *транс*-конфигурацию.

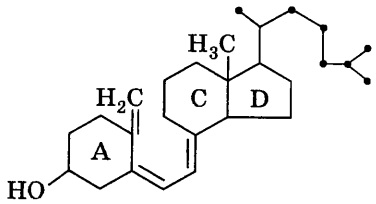
Стерины широко распространены как в животном, так и в растительном мире.

Наиболее давно известным стерином является *холестерин* — стерин животного происхождения (от греч. *cholē* — желчь, *stereos* — твердый) $C_{27}H_{45}OH$. Он содержится частично в виде эфиров почти во всех органах человека, но особенно в больших количествах в мозге, в веществе нервов и в клеточных мембранах. Впервые холестерин был выделен из желчных камней, главной составной частью которых он является.

Холестерин — вторичный спирт, содержащий одну двойную связь в кольце B:

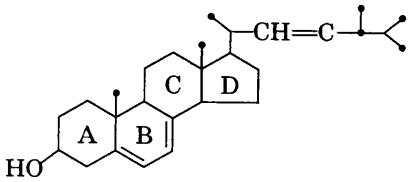


холестерин

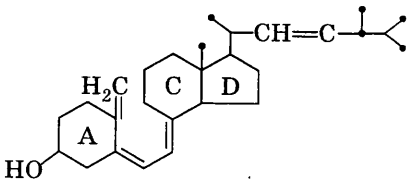


витамин D

К стеринам относится и *эргостерин* $C_{28}H_{43}OH$ — стерин растительного происхождения. Его можно выделить из дрожжей. При УФ-облучении эргостерина размыкается кольцо B, образуется вещество, аналогичное по действию антирахитическому витамину D, содержащемуся в рыбьем жире. Это вещество получило название *витамина* D_2:

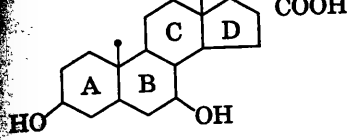


эргостерин

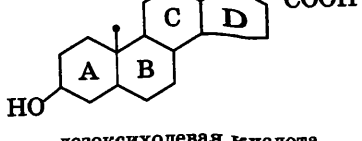


витамин D_2

Желчные кислоты. Желчные кислоты, вырабатываемые печенью, играют очень важную роль в пищеварении, способствуя эмульгированию жиров. В последнее время доказано, что они образуют устойчивые клатратные соединения (см. гл. 4, разд. 8) со многими природными жирными кислотами. Важ-

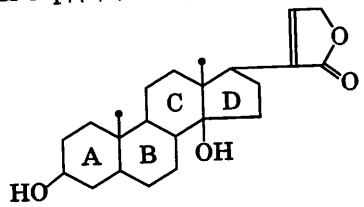


холевая кислота



дезоксихолевая кислота

Сердечные яды. В различных видах строфанта и наперстянки содержатся вещества, являющиеся сильнейшими возбудителями работы сердца, например *дигитоксигенин*:



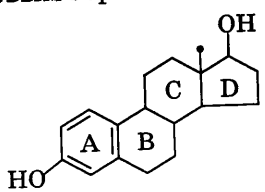
то же время это очень сильные яды.

Стероидные гормоны. Стероидные гормоны выделяются половыми железами и корой надпочечников. В организме они играют исключительно важную роль, регулируя процессы обмена веществ, роста, размножения и старения.

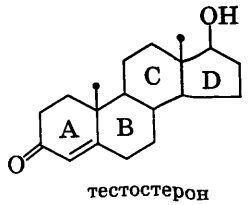
В зависимости от биологического действия стероидные гормоны разделяются на *половые* и *кортикоидные* гормоны.

Половые гормоны выделяются гипофизом и половыми железами, от них зависит развитие специфических мужских и женских половых признаков и нормальное функционирование органов размножения.

В 1929 г. Бутенанд выделил первый женский половой гормон *эстрон* (продукт окисления спиртовой группы эстрадиола до кетонной), а в 1935 г. Лякер — наиболее сильно действующий мужской половой гормон *тестостерон*. Главным женским половым гормоном является *эстрадиол*:

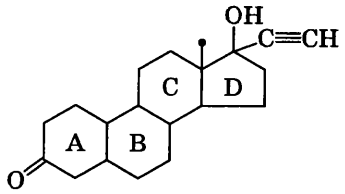


эстрадиол



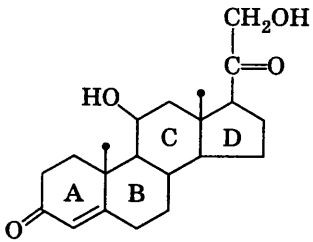
тестостерон

цессы беременности, вмешиваясь в деятельность природных гормонов в организме. Появились первые гормональные противозачаточные препараты, например норэтидрон:

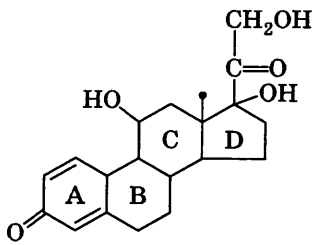


норэтидрон

Кора надпочечников человека вырабатывает до 40 кортикоидных гормонов. Недостаток любого из них приводит к серьезным нарушениям обмена веществ. Наиболее важный из них — *кортикостерон*:



кортикостерон



преднизолон

Развитие химии стероидов позволило вплотную подойти к промышленному синтезу важнейших стероидных систем. Некоторые из синтетических стероидов, например *преднизолон*, оказались даже более активными, чем природные гормоны. Ряд стероидов природного происхождения выполняет и другие функции в живых организмах, кроме перечисленных выше.

углеводородов

алогенопроизводными углеводородов называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в леводородах на атомы галогенов.

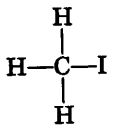
В зависимости от числа атомов водорода, замещенных галогеном, различают моно-, ди-, тригалогенопроизводные и т. д. Например:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
метилхлорид	метиленхлорид	хлороформ	тетрахлорид углерода

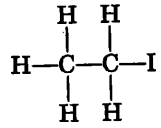
1. Изомерия и номенклатура

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов называются *алкилгалогенидами*: их состав можно выразить общей формулой $C_nH_{2n+1}X$, где X может быть F, Cl, Br, I.

В молекулах метана и этана все атомы водорода по положению равноценны. Поэтому замещение атома водорода в метане или этане каким-либо галогеном, например иодом, дает только одно галогенопроизводное:



метилиодид
(иодистый метил)



этилиодид
(иодистый этил)

Но уже из пропана $CH_3—CH_2—CH_3$, замещая водород галогеном, можно получить два изомерных галогенопроизводных:

В молекуле пропилиодида атом иода находится у первичного атома углерода, в молекуле изопропилиодида — у вторичного.

Еще большее число изомеров можно произвести от бутана. Замещением водорода в бутане $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ получают первичный бутилиодид и вторичный бутилиодид:

бутилиодид — вторичный бутилиодид

При замещении атомов водорода иодом в молекуле изобутана образуются два других изомера — первичный иодистый изобутил и третичный иодистый бутил:

первичный иодистый изобутил (1-иод-2-метилпропан) — третичный иодистый бутил (2-иод-2-метилпропан)

Таким образом, для вещества состава C_4H_9I возможны (и в действительности известны) четыре изомера.

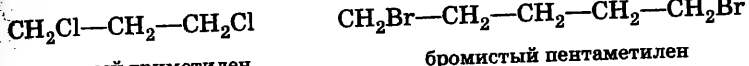
Названия простейших моногалогенопроизводных часто производят от названий соответствующих одновалентных радикалов (алкилов) C_nH_{2n+1}, прибавляя к названию радикала слова: хлористый, бромистый и т. д. Так, CH_3Cl называется хлористым метилом или метилхлоридом, C_2H_5I — этилиодидом или иодистым этилом.

Названия простых двухвалентных радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от двух соседних атомов углерода, обычно производят от названий соответствующих алкилов, присоединяя к ним суффикс *-ен*:

этиленхлорид — пропиленхлорид

Названия радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от одного крайнего атома углерода, имеют суффикс *-иден*:

хлористый этилиден — иодистый пропилиден

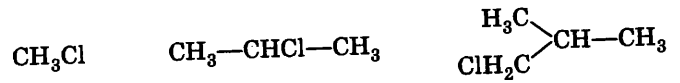


хлористый триметилен — бромистый пентаметилен

Галогенопроизводные, у которых все имевшиеся в молекуле атомы водорода замещены на галоген, называются пергалогенопроизводными:

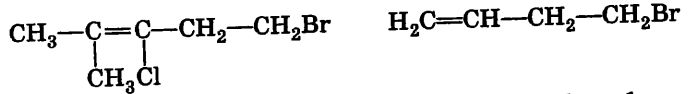
перфторэтан — перфторэтилен

Номенклатура ИЮПАК производит названия галогенсодержащих соединений от названий углеводородов, причем впереди ставится название галогена и цифра, обозначающая, при каком атоме углерода от начала цепи находится галоген:



хлорметан — 2-хлорпропан — 1-хлор-2-метилпропан

Если в углеводороде присутствуют и кратная связь, и атом галогена, то начало нумерации определяет кратная связь:



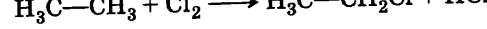
5-бром-2-метил-3-хлорпентен-2 — 4-бромбутен-1

Ди- и полигалогенопроизводные называются по тем же правилам, что и моногалогенопроизводные:

1,2-дихлорэтан — 1,1-дихлорэтан

2. Методы получения

Действие галогенов на предельные углеводороды при облучении светом. Это так называемая *реакция метилепсии* (механизм реакции см. с. 156):



не применяется для препаративных целей. Весьма энергично действует хлор, труднее бром. Иодпроизводные этим методом получить нельзя, так как образующийся HI является настолько сильным восстановителем, что снова восстанавливает образовавшееся иодпроизводное до углеводорода.

С формальных позиций не понятно, почему при действии Cl_2 на C_2H_6 идет замещение атомов водорода, а не разрыв связи углерод — углерод; ведь энергия разрыва связи C—H 414 кДж/моль, а связи C—C лишь 339 кДж/моль (табл. 24).

Однако всегда проходит реакция (а), а не (б):

$$CH_3—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3—CH_2Cl + HCl \qquad (а)$$

$$CH_3—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2CH_3Cl \qquad (б)$$

В таких случаях необходимо оценивать не только энергию разрыва соответствующих связей, а общий энергетический эффект процесса. Для реакции (а) затраты энергии следующие: гомолитический разрыв связи Cl—Cl 243 кДж/моль, связи C—H 414 кДж/моль, всего 657 кДж/моль. При образовании связи H—Cl выделяется 431 кДж/моль, а связи C—Cl

Таблица 24. **Некоторые характеристики простейших связей**

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Полярность		Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{-24}$, см^3
			Кл · м · 10^{30}	D	
C—C	339	0,154	0	0	1,3
C=C	611	0,133	0	0	4,2
C≡C	833	0,120	0	0	6,2
H—C	414	0,109	1,33	0,4	1,7
C—N	305	0,147	4,00	1,2	1,5
C=N	595	0,127	4,34	1,3	3,8
C≡N	888	0,115	13,36	4,0	4,8
C—O	368	0,143	5,34	1,6	1,5
C=O	724	0,121	10,68	3,2	3,3
C—F	427	0,140	7,68	2,3	1,7
C—Cl	326	0,176	7,68	2,3	6,5
C—Br	272	0,191	7,34	2,2	9,6
C—I	238	0,212	6,68	2,0	14,6
H—O	460	0,096	5,01	1,5	1,9
H—N	389	0,101	4,34	1,3	1,8

...образовании двух связей С—Н ...м, реакция (б) тоже экзотермична, но энергетический эффект ра...лько 71 кДж/моль. Отсюда нетрудно сделать вывод, что пойдет ре...и (а), а не (б).

Получение из спиртов. Из спиртов галогенсодержащие ...инения можно получить различными способами. Наибо... распространены из них действие на спирты галогенидов ...фора или серы и галогеноводородных кислот.

Взаимодействие пентагалогенидов фосфора со спиртами ...ягких условиях протекает по уравнению

$$R—OH + PCl_5 \longrightarrow RCl + HCl + \underset{\text{оксид-трихлорид фосфора}}{POCl_3}$$

...есь R — алифатический радикал).

Аналогично реагируют и тригалогениды фосфора[1] или ок...д-тригалогенида фосфора, например

$$3R—OH + POBr_3 \longrightarrow 3RBr + H_3PO_4$$

Реакции с галогеноводородной кислотой проводят обычно ...ри высокой концентрации кислоты, связывая выделяющую... воду с помощью $ZnHal_2$ или H_2SO_4:

$$ROH + HBr \xrightarrow[-HOH]{} RBr$$

Реакция с тионилхлоридом $SOCl_2$ очень удобна, так как ...ее побочные выделяющиеся вещества газообразны и уходят ...з зоны реакции:

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + HCl\uparrow + SO_2\uparrow$$

Присоединение галогеноводородов к алкенам. Присоединение к несимметричным соединениям идет по пра...илу Марковникова (см. с. 172):

$$H_3C—CH=CH_2 + HBr \longrightarrow H_3C—CHBr—CH_3$$

Получение фтористых алкилов. Фтороводород к алкенам обычно не присоединяется, а вызывает их полимериза-

[1] Для первичных спиртов реакция осложняется образованием фосфорных эфиров: $3ROH + PCl_3 \longrightarrow (RO_3)P + 3HCl$

Перфторалканы обычно получают, действуя на алканы CoF_3, последний при 200 °С медленно выделяет F_2:

$$2CoF_3 \xrightarrow{200\ ^\circ C} 2CoF_2 + F_2$$

$$C_2H_6 + 12CoF_3 \longrightarrow \underset{\text{перфторэтан}}{C_2F_6} + 6HF + 12CoF_2$$

3. Физические свойства

Низшие алкилгалогениды — газообразные вещества, средние — жидкости, высшие — твердые тела. Рассматривая температуру кипения и относительную плотность некоторых галогеналкилов, относящихся к нормальным первичным соединениям, легко заметить, что у иодзамещенных соединений относительная плотность и температура кипения выше, чем у соответствующих бромзамещенных, а у бромзамещенных плотность и температура кипения в свою очередь выше, чем у хлорзамещенных соединений (табл. 25).

Таблица 25. **Физические свойства галогенопроизводных**

Галогенопроизводное (X — галоген)	Т. пл., °С				Т. кип., °С				d_4^{20}			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CH_3X	−142	−98	−94	−66	−79	−24	4	42	—	0,991 (при −25 °С)	1,732 (при 0 °С)	2,279
C_2H_5X	−143	−139	−119	−108	−38	12	38	72	0,816 (при −37 °С)	0,921 (при 0 °С)	1,431	1,994
C_3H_7X	−159	−123	−110	−101	−3	47	71	102	—	0,891	1,353	1,747
CHX_3	−163	−64	7	119	−82	61	150	210	—	1,492	2,891	4,008
CX_4	−184	−23	−48	171	−128	77	189	95	—	1,595	3,421	4,322
C_6H_5X	−42	−45	−31	−31	85	132	156	189	1,024	1,066	1,495	—
$C_6H_5CH_2X$	−35	−43	−4	—	140	179	198	—	1,025	1,113	1,437	—
$CH_2{=}CHX$	—	−160	−139	—	—	−14	16	56	—	0,908	1,504	1,987
$CH_2{=}CH{-}CH_2X$	—	−137	−120	−99	—	45	71	103	—	0,938	1,398	1,896

температура кипения повышается с увеличением длины родной цепи молекулы.

Галогеналкилы почти нерастворимы в воде. Низшие чле- ряда обладают характерным запахом.

4. Химические свойства

Так как атом любого галогена обладает бóльшим сродством электрону, чем атом углерода, σ-связь C—Hal в алкилгалоге- дах сильно поляризована, причем так, что отрицательный люс диполя находится на атоме галогена $R{-}\overset{\delta+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta-}{Hal}$. от индуктивный эффект (−*I*-эффект), следствием которого ляется возникновение пониженной электронной плотности +) на атоме углерода, связанном с атомом галогена, и опреде- ет все реакции галогеналкилов. Результатом *I*-эффекта яв- ется полярность молекулы даже в нереагирующем состоя- и (см. табл. 24). Но для органических молекул характерна к называемая *поляризуемость*, т. е. способность увеличи- ть полярность связи при подходе атакующего реагента. По- изируемость связи тем больше, чем более объемиста и под- ижна электронная оболочка атомов, образующих связь. Спо- бность к поляризуемости хорошо прослеживается в ряду язей C—Hal (см. табл. 24). Так, если полярность связей C—F, —Cl, C—Br и C—I довольно близка, то поляризуемость связи —I значительно больше, чем связи C—F. В точном соответст- ии с поляризуемостью во всех реакциях нуклеофильного за- ещения иодпроизводные максимально активны, а фторпро- зводные практически нереакционноспособны.

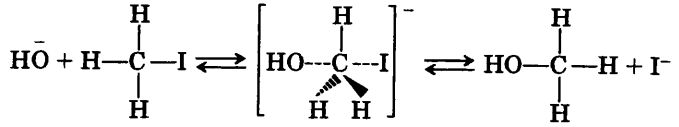
Реакция гидролиза. При действии свежеприготовлен- ого гидроксида серебра и даже воды (особенно в присутствии щелочей) галогеналкилы дают спирты:

$$C_2H_5I + AgOH \longrightarrow C_2H_5{-}OH + AgI$$

$$C_2H_5{-}\boxed{I + H}{-}O{-}H \rightleftarrows C_2H_5{-}OH + HI$$

Вторая реакция обратима. Чтобы реакция шла в сторону образования спирта, необходимо брать большое количество

Для первичных и вторичных алкилгалогенидов механизм этой реакции следующий:



нуклеофил субстрат активированный комплекс, или переходное состояние

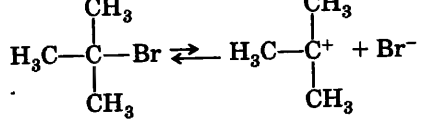
Отрицательно заряженная гидроксильная группа атакует положительно заряженный атом углерода со стороны, противоположной отрицательно заряженному атому иода. При наличии достаточной энергии гидроксид-ион приближается настолько, что между ним и атомом углерода начинает образовываться связь, а связь между атомами углерода и иода начинает разрываться. В этом переходном состоянии (максимум энергии на энергетической кривой, см. гл. 2, разд. 6) атом углерода и все три водородных атома находятся в одной плоскости (молекула «уплощена»). Затем анион иода выталкивается и образуется молекула метилового спирта. Такой процесс носит название реакции нуклеофильного замещения второго порядка S_N2: нуклеофильного потому, что атакующая частица заряжена отрицательно; второго порядка — потому, что скорость реакции зависит от концентрации как иодистого метила, так и гидроксила (см. с. 89).

Доказательством именно такого механизма реакции («атака с тыла») является рассмотрение стереохимических отношений в ней. Так, если взять оптически активный бромид (например, R-изомер), то после его гидролиза происходит «обращение конфигурации» и образуется S-изомер спирта (см. гл. 20). Уравнение скорости реакции, протекающей по механизму S_N2, имеет вид

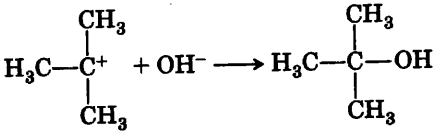
$$v = K[\text{Субстрат}][\text{Нуклеофил}].$$

Способность алкилгалогенидов (RX) вступать в реакции типа S_N2 зависит от R и от природы X. Для одного и того же X скорость реакции в ряду уменьшается $R_{перв} > R_{втор} > R_{трет}$.

Обобщая, можно сказать, что высокая концентрация сильного нуклеофила способствует прохождению процесса по S_N2 механизму, а полярный растворитель — по S_N1, так как карбониевый ион стабилизируется за счет сольватации (см. далее о S_N1).



Хотя и в очень малой степени, но все же процесс диссоциации третичного бромистого бутила происходит. Образующийся плоский третичный бутил-катион мгновенно реагирует с находящимися в растворе нуклеофильными частицами:



В этом случае скорость реакции зависит только от процесса диссоциации и, следовательно, от концентрации в реакционной смеси третичного бромистого бутила; реакция в целом называется реакцией нуклеофильного замещения первого порядка — S_N1.

Так как атака плоского карбкатиона почти равновероятна с обеих сторон, то для случаев оптически активных галогеналкилов этого типа должна происходить рацемизация (см. гл. 20), что и подтверждается экспериментом. Таким образом, и здесь стереохимические отношения доказывают предполагаемый механизм процесса. В реакциях S_N1 скорость выражается уравнением: $v = K[\text{Субстрат}]$. Тенденция RX вступать в реакцию зависит и от природы R, и от уходящей группы X. Для одного и того же X скорость уменьшается в ряду: аллил > бензил > $R_{трет} > R_{втор} > R_{перв}$. Этот ряд соответствует ряду устойчивости карбкатионов и противоположен ряду для реакций, идущих по механизму S_N2.

Аналогично разобранной реакции гидролиза проходят реакции алкилгалогенидов и с некоторыми нуклеофильными реагентами[1], например:

а) $RI + NaSH \longrightarrow \underset{\text{меркаптан}}{RSH} + NaI$

[1] Важную роль в этих реакциях играет гомогенность среды. В последнее время найден новый принцип проведения таких процессов, получивший название *метода межфазного катализа* (МФК). См.: *Грандберг И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии. 4-е изд. М., Дрофа, 2001.

нитрил

г) $RBr + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} RI + NaBr$

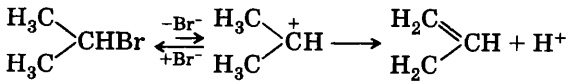
д) $RI + :NH_3 \longrightarrow RNH_2 \cdot HI$

соль амина

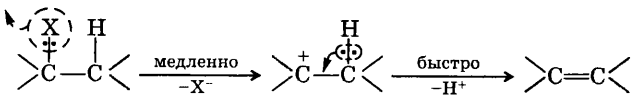
Последняя, очень важная реакция синтеза аминов будет подробно разобрана в гл. 15 «Амины и аминоспирты».

Реакция β-элиминирования (см. гл. 2, разд. 5). При действии на алкилгалогениды спиртовых растворов щелочей образуются алкены. Это объясняется тем, что образующийся карбкатион стабилизируется не присоединением гидроксид-иона, а отщеплением протона от соседнего атома углерода, при действии появляющегося в реакционной среде более основного (см. гл. 2, разд. 7) алкоксил-иона (RO^-):

$$NaOH + ROH \rightleftharpoons RONa + HOH$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$RO^- + Na^+$$

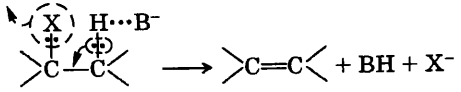


Сравнительные активности алкилгалогенидов в реакциях замещения и β-элиминирования. В зависимости от условий алкилгалогениды (как и спирты, см. далее) либо вступают в реакции замещения, либо образуют алкены в результате процесса β-элиминирования. От спиртов вода отщепляется в сильнокислых средах (H_2SO_4, H_3PO_4), а отщепление HHal от алкилгалогенидов идет под действием оснований (HO^-, RO^-). Как и в случае реакций замещения (где имеются два возможных механизма S_N1 и S_N2), при β-элиминировании реакция может протекать по мономолекулярному типу E1 и по бимолекулярному E2. При механизме E1 стадией, определяющей скорость процесса, является отщепление уходящей группы с образованием карбониевого иона. От последнего быстро отщепляется H^+ и образуется алкен:



E1-механизм

еплением уходящей группы X:



E2-механизм

Для первичных алкилгалогенидов и спиртов преобладают реакции ещения, а для третичных — реакции β-элиминирования, причем в протах реакции всегда преобладают более замещенные алкены. Помимо роения субстрата, условия процесса тоже оказывают сильное влияние механизм и даже направление реакции. В табл. 26 приведены данные строению субстрата и условиям протекания реакций по механизмам 1, S_N2, E1, E2. Следует четко представлять себе разницу между основстью и нуклеофильностью. Реакционная способность основания по отношению к протону — это его основность; в то же время реакционная особность по отношению к карбониевому иону называется нуклеофильстью. Эти два понятия сходны, но далеко не идентичны. Так, напри-ер, ряд основности:

$$RO^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^- > Br^-$$

ряд нуклеофильности выглядит следующим образом:

$$RO^- > HO^- \geqslant Br^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^-$$

Таблица 26. **Условия протекания реакций S_N1, S_N2, E1, E2**

S_N1	S_N2	E1	E2
Третичный алкилгалогенид	Первичный алкилгалогенид	Третичный алкилгалогенид	Первичный алкилгалогенид
Слабый нуклеофил	Сильный нуклеофил	Слабое основание	Сильное основание
Полярный растворитель	Неполярный растворитель	Полярный растворитель	Неполярный растворитель

Реакция Вюрца. Как уже было разобрано в гл. 4, при действии металлического натрия на галогеналкилы образуются алканы с удвоенным числом углеродных атомов:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + 2Na + BrCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow C_8H_{18} + 2NaBr$$

$$CH_3CH_2I + Mg \longrightarrow CH_3CH_2MgI$$

этилмагнийиодид

Этот класс металлоорганических соединений отличается высокой реакционной способностью и часто применяется в разнообразных синтезах.

5. Методы идентификации галогенопроизводных

Чаще всего присутствие галогенов в молекуле органического соединения доказывают пробой на галоген по Бейльштейну или восстановлением вещества натрием в спирте с последующим определением иона Hal^- реакцией с нитратом серебра в кислой среде.

Связь C—F проявляется в ИК-спектре в области 1350—1000 $см^{-1}$, связь C—Cl в области 800—600 $см^{-1}$, а связи C—Br и C—I поглощают при еще более низких частотах, которые находятся вне диапазона, доступного для спектрометров с оптикой из хлорида натрия.

В УФ-области галогенопроизводные имеют очень слабые полосы поглощения ($\varepsilon < 300$) в следующих областях: хлорпроизводные — 172 нм; бромпроизводные — 204 нм; иодпроизводные — 257 нм.

Дезэкранирующий эффект атомов галогена приводит к сильному сдвигу сигналов протонов, находящихся у этого же атома углерода, в слабые поля в спектрах ПМР до 3 м. д. На рис. 66 приведен ПМР-спектр 1-иодпропана. Протоны группы $—CH_2—I$ дают триплет (J = 6,8 Гц) в об-

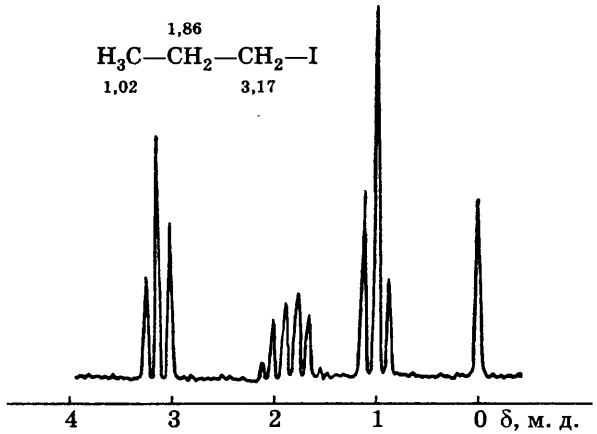


Рис. 66. ПМР-спектр 1-иодпропана

6. Ди-, три- и полигалогенопроизводные

Если у одного атома углерода находится несколько атомов галогена, то связи C—Hal заметно укорочены. Так, длина связи C—F в CH_3F равна 0,139 нм, а в CHF_3 — только 0,133 нм. Именно поэтому с этим полигалогенопроизводные в целом значительно менее реакционноспособны, чем алкилгалогениды.

Общий метод синтеза дигалогенопроизводных с двумя атомами галогена при одном атоме углерода. Это действие пятихлорида или пятибромида фосфора на альдегиды и кетоны. Менее активные PCl_3 и PBr_3 непригодны в этих случаях:

$$CH_3—C(=O)H + PCl_5 \longrightarrow CH_3—CHCl_2 + POCl_3$$

уксусный альдегид — хлористый этилиден — оксид-трихлорид фосфора

$$CH_3—CO—CH_3 + PBr_5 \longrightarrow CH_3—CBr_2—CH_3 + POBr_3$$

ацетон — бромистый изопропилиден — оксид-трибромид фосфора

Дигалогенопроизводные предельных углеводородов. Получают также присоединением галогена к олефинам:

$$CH_3—CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3—CHCl—CH_2Cl$$

При этом образуются вещества с атомами галогена у соседних атомов углерода.

Галоформы. К ним относятся $CHCl_3$ — хлороформ, $CHBr_3$ — бромоформ и CHI_3 — иодоформ. Их получают действием соответствующего галогена в щелочном растворе на ацетальдегид:

$$H_3C—C(=O)H + 3Br_2 \xrightarrow[-3HBr]{} Br_3C—C(=O)H \xrightarrow{NaOH} Br_3CH + NaOCOH$$

Механизм этой реакции будет разобран в гл. 16.

(т. кип. –30 °С)

$$3CCl_4 + SbF_3 \longrightarrow 3CFCl_3 + SbCl_3$$

(т. кип. 25 °С)

Дифтордихлорметан в смеси с фтортрихлорметаном под техническим названием «фреон» широко используется в качестве хладагента для холодильников и кондиционеров, а также в качестве распылителей для аэрозольных баллонов (кремы, лаки для волос, дезодоранты и т. д.). Фреоны нетоксичны, негорючи, не имеют запаха и практически не реакционноспособны. В последнее время установлено, что фреоны в верхних слоях атмосферы инициируют фотохимическое разложение озонового слоя (возникают «озоновые дыры»), что приводит к сильному возрастанию ультрафиолетового излучения на поверхности земли. Последнее чревато серьезными последствиями для всех живых организмов. В связи с этим ряд передовых стран прекратил производство фреонов.

7. Непредельные галогенопроизводные

Если в соединении атом галогена и двойная связь расположены достаточно далеко друг от друга, каждая из функций реагирует независимо друг от друга. Поэтому мы рассмотрим лишь те случаи, когда близкое расположение обеих функций приводит к изменению их реакционной способности.

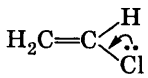
При реакции ацетилена с галогеноводородными кислотами образуются галогенопроизводные, в которых атом галогена находится у двойной связи:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CHCl$$

винилхлорид

В случае несимметричных ацетиленов присоединение идет по правилу Марковникова.

При таком расположении атома галогена и двойной связи свободная электронная пара атома галогена сопряжена с π-электронами двойной связи:



реакционноспособны. Снижение реакционной способности двойной связи сказывается меньше, однако, например, в хлористом виниле она менее реакционноспособна, чем в этилене. Присоединение HHal к хлористому винилу идет по правилу Марковникова, так как после первой стадии процесса присоединения протона к двойной связи образующийся катион (I) значительно устойчивее, чем изомерный ему катион (II):

$$H_2{=}CHCl + HCl \longrightarrow [CH_3{-}\overset{+}{C}HCl + Cl^-] \longrightarrow CH_3CHCl_2;\ \overset{+}{C}H_2{-}CH_2Cl$$

(I) (II)

Напротив, у атома галогена в аллильном положении реакционная способность резко увеличивается:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2Br$$

бромистый аллил

Это объясняется тем, что способность таких соединений к диссоциации заметно повышена:

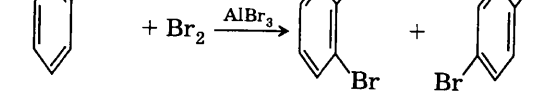
$$H_2C{=}CH{-}CH_2Br \rightleftarrows H_2C{=}\overset{\curvearrowright}{CH}{-}\overset{+}{C}H_2 + Br^-$$

Образующийся аллильный карбкатион стабилизируется вследствие стягивания π-электронной пары на положительно заряженный атом углерода. Поэтому образование такого карбкатиона энергетически значительно более выгодно, чем алкилкатиона.

Все реакции замещения аллильного галогена идут по механизму S_N1, и их скорость на несколько порядков выше, чем для реакций алкилгалогенидов.

8. Ароматические галогенопроизводные

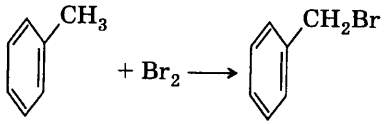
В алкилбензолах в зависимости от условий реакции замещение водорода галогеном может происходить как в ядре, так и в боковой цепи. Рассмотрим галогенирование толуола. При действии на него брома в присутствии катализаторов ($FeBr_3$,



о-бромтолуол *п*-бромтолуол

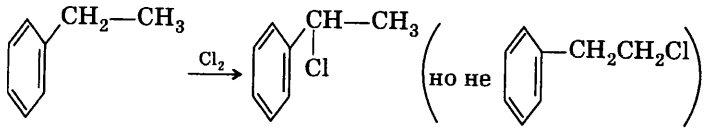
Механизм процесса подробно разобран в гл. 9.

Если же процесс проводить в отсутствие катализаторов при температуре выше 100 °С, при УФ-облучении или в присутствии пероксидов, то галоген направляется преимущественно в боковую цепь (в этом случае идет радикальный процесс — атакующая частица — Br· и механизм процесса такой же, как при хлорировании метана):

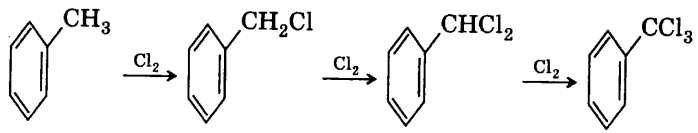


бензилбромид

Галогенирование в боковую цепь идет всегда в α-положение (соседний с ядром атом углерода); образующийся в этом случае радикал наиболее устойчив — стабилизация за счет делокализации (см. гл. 2, разд. 5):



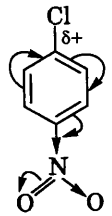
При избытке галогена все α-атомы водорода в молекуле могут быть заменены на галоген:



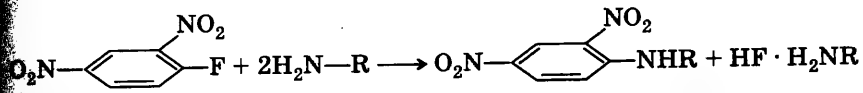
хлористый бензилиден бензотрихлорид

По той же причине, что и в винилхлориде, атом галогена в бензольном ядре очень мало реакционноспособен, в то же время атом галогена в α-положении к ядру, как и в бромистом

наличии в ядре сильных электроноакцепторных замести-
лей (особенно в *о*- и *п*-положениях). Это происходит за счет
еличения δ+-заряда на атоме углерода, связанном с атомом
логена:



В связи с пониженной электронной плотностью этот атом
глерода может легко подвергаться нуклеофильной атаке (на-
ример, гидроксид-ионом). В таких случаях даже практиче-
ки нереакционноспособный атом фтора легко замещается на
уклеофильные группы:



2,4-динитрофторбензол

Эта реакция играет важную роль в определении концевых
минокислот в белковых молекулах (см. гл. 22).

меркаптаны

1. Номенклатура и изомерия спиртов

Спиртами[1] называются производные углеводородов, содержащие группу (или несколько групп) —ОН, называемую гидроксильной группой или гидроксилом.

По числу гидроксильных групп, содержащихся в молекуле, спирты делятся на одноатомные (с одним гидроксилом), двухатомные (с двумя гидроксилами), трехатомные (с тремя гидроксилами) и многоатомные.

Подобно предельным углеводородам, одноатомные спирты образуют закономерно построенный ряд гомологов:

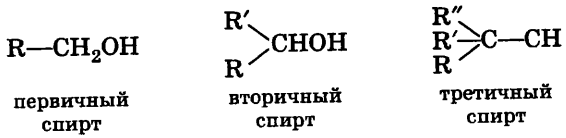
Как и в других гомологических рядах, каждый член ряда спиртов отличается по составу от предыдущего и последующего членов на гомологическую разность (—CH_2—).

При переходе от низших членов ряда к высшим содержание (в %) кислорода резко уменьшается, а углерода увеличивается.

В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. В молекулах первичных спиртов содержится группа —CH_2OH, связанная с одним радикалом или с атомом водорода у метанола (гидроксил при первичном атоме углерода). Для вторичных спиртов характерна группа >CHOH, связанная с

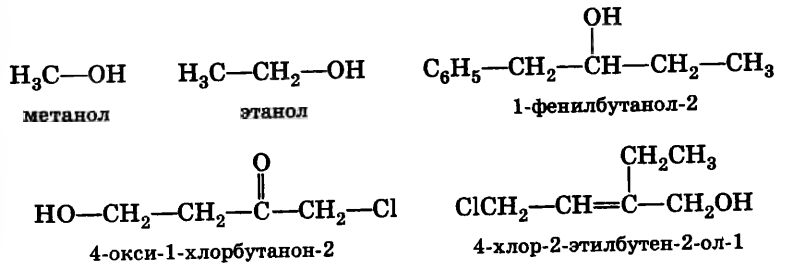
[1] В старой литературе для одноатомных спиртов применялось название «алкоголи».

этих спиртов в общем виде:



По числу и характеру изомеров спирты общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$ подобны алкилгалогенидам общей формулы $C_nH_{2n+1}Hal$.

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК при построении названия одноатомного спирта к названию родоначального углеводорода добавляется суффикс *-ол*. При наличии в соединении более старших функций гидроксильная группа обозначается префиксом *гидрокси-* (в русском языке часто используется префикс *окси-*). В качестве основной цепи выбирается наиболее длинная неразветвленная цепь углеродных атомов, в состав которой входит атом углерода, связанный с гидроксильной группой; если соединение является ненасыщенным, то в эту цепь включается также и кратная связь. Следует заметить, что при определении начала нумерации гидроксильная функция обычно имеет преимущество перед галогеном, двойной связью и алкилом, следовательно, нумерацию начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена гидроксильная группа:



Простейшие спирты называют по радикалам, с которыми соединена гидроксильная группа: $(CH_3)_2CHOH$ — изопропиловый спирт, $(CH_3)_3COH$ — *трет*-бутиловый спирт.

Часто употребляется рациональная номенклатура спиртов. Согласно этой номенклатуре, спирты рассматриваются как производные метилового спирта — карбинола:

изопропилэтилкарбинол (2-метилпентанол-3) | диметилэтилкарбинол (2-метилбутанол-2) | аллилфенилкарбинол (1-фенилбутен-3-ол-1)

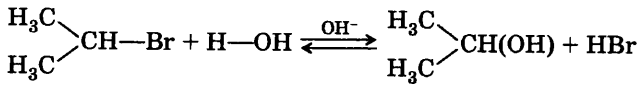
Эта система удобна в тех случаях, когда название радикала является простым и легко конструируемым.

2. Методы получения спиртов

Гидролиз моногалогенопроизводных водными растворами щелочей. Это один из общих способов введения гидроксильной группы в молекулы органических соединений:

$$RX + H{-}OH \xrightleftharpoons{OH^-} ROH + HX$$

где X — галоген (Cl, Br, I). Например:



Щелочи ускоряют процесс и, нейтрализуя образующуюся кислоту, делают его необратимым. При этом углеродный скелет молекулы остается без изменения. Поскольку связь C—X не ионная и галогенопроизводные мало растворимы в воде, эта реакция проходит при нагревании. Механизм реакции был разобран в предыдущей главе. Следует еще раз подчеркнуть, что способность к гидролизу зависит от природы галогена; по легкости отщепления галогены располагаются в следующий ряд, соответствующий легкости поляризуемости связи C—Hal:

фториды < хлориды < бромиды < иодиды

т. е. иодиды гидролизуются легче, чем бромиды и хлориды.

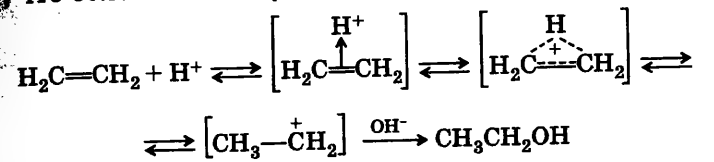
Атомы галогена, связанные с третичным атомом углерода, гидролизуются значительно легче[1], чем вторичные и первичные галогенопроизводные (другой механизм реакции), хотя при этом идет побочный процесс образования этиленовых углеводородов.

Действием воды на этиленовые углеводороды:

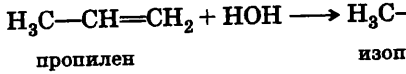
$$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH_2OH$$

[1] Реакция в этом случае идет по механизму S_N1, а не S_N2.

что облегчает атаку с тыла нуклеофильным реагентом:

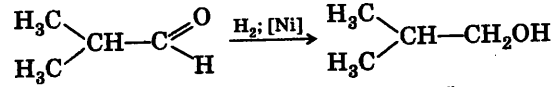


Из этилена получают первичный спирт. Гомологи этилена дают вторичные и третичные спирты, так как присоединение воды идет по правилу Марковникова: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода:

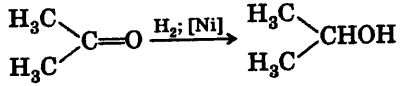


пропилен — изопропиловый спирт

Восстановлением альдегидов и кетонов. Альдегиды превращаются в первичные, а кетоны — во вторичные спирты:

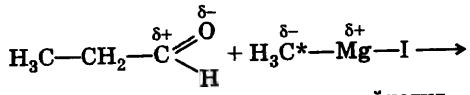


изомасляный альдегид — изобутиловый спирт

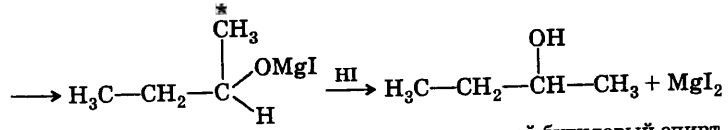


ацетон — изопропиловый спирт

Синтез спиртов с использованием реактивов Гриньяра. имеет большое значение в лабораторной практике для получения спиртов с более сложным строением углеродного скелета, чем у исходных веществ, в качестве которых чаще всего берут альдегиды и кетоны:



пропионовый альдегид — метилмагнийиодид



алкоголят — вторичный бутиловый спирт

$$\longrightarrow H_3C—C(OH)—CH_2—CH_3 + MgI_2$$

2-метилбутанол-2

Сбраживание растительного сырья, содержащего крахмал. Сбраживание картофеля, риса, хлебных злаков и т. д. — один из промышленных способов получения этилового спирта. Однако разработаны различные способы получения спирта и из непищевого сырья. Так, например, этиловый спирт получают сбраживанием углеводов, образующихся при гидролизе целлюлозы, содержащейся в древесных опилках и других отходах лесной промышленности. Этот так называемый гидролизный спирт (он содержит также до 0,5% метилового спирта) применяют в производстве синтетического каучука.

Общее уравнение превращения сахаров в этиловый спирт таково:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Нагревание под давлением оксида углерода(II) и водорода в присутствии катализаторов (Fe, Co). При этом образуется смесь спиртов, называемая *синтолом*:

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$

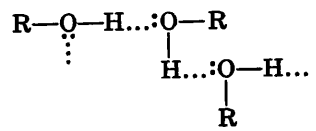
Изменяя условия процесса, можно получать преимущественно те или иные спирты.

3. Физические свойства спиртов

Сравнение физических свойств одноатомных спиртов и углеводородов близкой молекулярной массы обнаруживает ряд резких различий, особенно для низших членов ряда. Спирты значительно менее летучи (имеют более высокие температуры кипения), имеют более высокие температуры плавления и лучше растворимы в воде, чем соответствующие углеводороды; однако различие уменьшается с ростом молекулярной массы (см. табл. 19 и 27).

нол	CH_3OH	65	−98	0,7924
ол	CH_3CH_2OH	78	−117	0,7891
анол-1	$CH_3CH_2CH_2OH$	97	−127	0,8044
анол-2	$CH_3CH(OH)CH_3$	82	−88	0,7849
анол-1	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	118	−89	0,8096
анол-2	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	100	−89	0,8078
етилпропанол-1	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	108	−108	0,8008
етилпропанол-2	$(CH_3)_3COH$	83	25	0,7882 (25°)
ленгликоль	$HOCH_2—CH_2OH$	197	−17	1,1155
церин	$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$	290	17	—
нол	C_6H_5OH	182	41	—
резол	$CH_3C_6H_4OH$	192	30	—
резол	$CH_3C_6H_4OH$	203	11	—
резол	$CH_3C_6H_4OH$	202	36	—
рокатехин	$1,2\text{-}C_6H_4(OH)_2$	245	105	—
зорцин	$1,3\text{-}C_6H_4(OH)_2$	277	110	—
дрохинон	$1,4\text{-}C_6H_4(OH)_2$	286	171	—
рогаллол	$1,2,3\text{-}C_6H_3(OH)_3$	Разл.	133	—
лороглюцин	$1,3,5\text{-}C_6H_3(OH)_3$	»	219	—

Разница в физических свойствах связана с высокой полярностью гидроксильной группы, которая приводит к ассоциации молекул спирта за счет водородной связи (см. гл. 1, разд. 5):



Таким образом, более высокие температуры кипения спиртов по сравнению с температурами кипения соответствующих алкилгалогенидов, простых эфиров или углеводородов обусловлены необходимостью разрыва водородных связей при переходе молекул в газовую фазу, для чего требуется дополнительная энергия. С другой стороны, такого типа ассоциация

дородных связей с молекулами воды (сама вода ассоциирована в очень большой степени). В метиловом спирте гидроксильная группа составляет почти половину массы молекулы; неудивительно поэтому, что метанол смешивается с водой во всех отношениях. По мере увеличения размера углеводородной цепи в спирте влияние гидроксильной группы на свойства спиртов уменьшается, соответственно понижается растворимость веществ в воде и увеличивается их растворимость в углеводородах. Физические свойства одноатомных спиртов с высокой молекулярной массой оказываются уже очень сходными со свойствами соответствующих углеводородов.

4. Химические свойства спиртов

Спирты не обладают ярко выраженными кислотными или основными свойствами. Как сами спирты, так и их водные растворы не проводят электрический ток в заметной степени. Так как алкильная группа является донором электронов, то электронная плотность на атоме кислорода повышена и диссоциация связи O—H проходит еще в меньшей степени, чем в молекуле воды (для спиртов $pK_a \approx 18$):

$$H_3C{-}CH_2{\rightarrow}\ddot{O}{-}H \rightleftarrows CH_3CH_2O^- + H^+$$

Благодаря доступности и способности вступать в многочисленные химические реакции спирты играют громадную роль в различных, в том числе в промышленных, синтезах.

Реакции, в которые вступают спирты, можно разбить на следующие группы.

Реакции, идущие с участием атома водорода гидроксильной группы.

Реакции, происходящие с замещением или отщеплением всей гидроксильной группы.

Реакции окисления, в которых одновременно принимают участие гидроксильная группа, α-водородные атомы или даже соседние связи углерод — углерод.

тью и способен к легкому замещению.

Замещение атома водорода в гидроксиле металлом. Вещества, получающиеся в результате такого замещения, называются *алкоголятами*:

$$2R{-}OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{алкоголят натрия}}{2R{-}ONa} + H_2\uparrow$$

Алкоголяты, образуемые метиловым спиртом, называют *метилатами*, образуемые этиловым спиртом — *этилатами* и т. д.

Алкоголяты — твердые вещества, легко растворимые в спирте. Алкоголяты натрия — нестойкие соединения, быстро темнеют (осмоляются) на воздухе, особенно при нагревании. Наиболее устойчив метилат натрия. В присутствии следов влаги алкоголяты натрия разлагаются, и вновь образуется спирт:

$$R{-}ONa + HOH \rightleftarrows R{-}OH + NaOH$$

Реакция образования алкоголята иллюстрирует сходство спиртов с водой. Низшие спирты (CH_3OH, C_2H_5OH) реагируют с натрием бурно, средние — слабо, а высшие реагируют лишь при нагревании. Алкоголяты образуются при действии на спирты и других активных металлов, например магния, алюминия. В реакции образования алкоголята спирт проявляет свойства слабой кислоты.

Замещение атома водорода в гидроксиле ацильной группой с образованием сложных эфиров. При взаимодействии спиртов с органическими кислотами (лучше в присутствии следов сильных кислот) получаются сложные эфиры:

$$\underset{\text{метиловый спирт}}{H_3C{-}OH} + \underset{\text{уксусная кислота}}{HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} \overset{H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{уксуснометиловый эфир (метилацетат)}}{H_3C{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} + H_2O$$

Реакция образования сложных эфиров называется *реакцией этерификации*. Реакция этерификации обратима: вода в присутствии кислот или щелочей разлагает сложные эфиры с образованием исходных веществ — кислоты и спирта. Такое гидро-

Для получения сложных эфиров часто используют не карбоновые кислоты, а их хлорангидриды (см. гл. 17).

Реакции, идущие с замещением или отщеплением всей гидроксильной группы

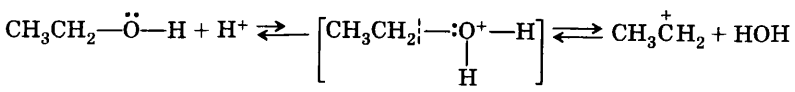
Гидроксильная группа спирта в некоторых реакциях обладает известной подвижностью и может замещаться или отщепляться.

Замещение гидроксила на галоген с образованием галогенопроизводных углеводородов. Обычно реакция осуществляется при действии на спирты галогенидов фосфора или серы, а также галогеноводородов:

$$CH_3OH + PBr_5 \longrightarrow CH_3Br + POBr_3 + HBr$$
$$C_3H_7OH + SOCl_2 \longrightarrow C_3H_7Cl + SO_2 + HCl$$
$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + HOH$$

Реакция взаимодействия спирта с галогенопроизводными кислотами обратима. Чтобы добиться бóльшего выхода, т. е. сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять из реакционной смеси воду. Поэтому реакцию ведут в присутствии водоотнимающих веществ, например концентрированной H_2SO_4, или же в безводный спирт пропускают газообразный галогеноводород. Чтобы уменьшить количество присутствующей воды, удобнее брать не галогеноводородную кислоту, а ее соль и выделять из нее сухой галогеноводород действием концентрированной серной кислоты.

В общих чертах механизм этой реакции таков. Протон присоединяется к свободной электронной паре атома кислорода, образует промежуточный комплекс (I) с очень большим δ+ на атоме углерода. Этот комплекс находится в равновесии с карбкатионом (II):



(I) (II)

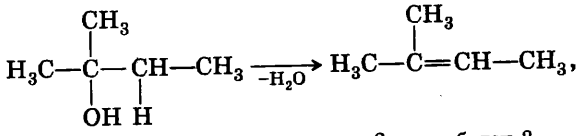
В результате атаки нуклеофила Br^- на карбкатион (II) образуется CH_3CH_2Br.

…идом алюминия происходит реакция дегидратации (отня…оды) и образуются этиленовые углеводороды. Так, напри… из этилового спирта получается этилен:

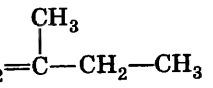
$$CH_3—CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$$

…разование молекулы воды происходит за счет гидроксила и …ма водорода у соседнего атома углерода (реакция β-элими…рования).

Легче всего дегидратируются третичные, потом вторичные …атем уже первичные спирты. В спиртах сложного строения …имущественно отщепляется третичный β-водородный атом, …раздо в меньшей степени — вторичный, и практически не …щепляется первичный (*правило Зайцева*):



2-метилбутанол-2 2-метилбутен-2

но не 

2-метилбутен-1

Межмолекулярная дегидратация. При нагревании …збытка спирта с серной кислотой или при пропускании паров …спирта через порошкообразный безводный сульфат алюминия …при 200 °С наряду с этиленовыми углеводородами получаются …и простые эфиры:

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$$

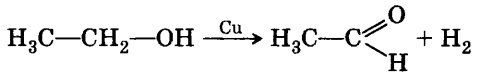
Замена гидроксила на аминогруппу. В жестких ус…ловиях (300 °С, оксид алюминия) гидроксильная группа спир…тов может быть заменена на аминогруппу с образованием пер…вичных аминов:

$$R—OH + NH_3 \xrightarrow[-HOH]{} RNH_2$$

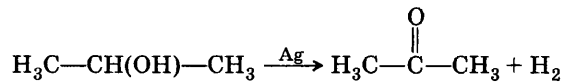
Реакция осложняется образованием вторичных (R_2NH) и третичных (R_3N) аминов в результате взаимодействия спирта с уже образовавшимися аминами.

или даже соседние связи углерод — углерод

Отщепление водорода (дегидрогенизация, дегидрирование). При пропускании паров спирта при 200—300 °С над мелко раздробленной медью или серебром первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны. Реакция идет с выделением водорода:



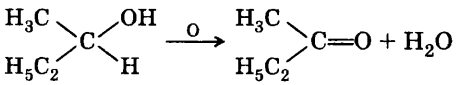
этиловый спирт — уксусный альдегид



изопропиловый спирт — ацетон

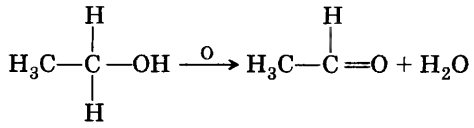
Окисление спиртов. Окисление обычно проводят сильными окислителями, например $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ или $KMnO_4 + H_2SO_4$. При окислении спиртов действие окислителя направляется на тот углеродный атом, который уже связан с гидроксильной группой. Следовательно, в зависимости от того, какой спирт окисляется — первичный, вторичный или третичный, получаются различные продукты окисления.

При окислении *вторичных спиртов* образуются кетоны:



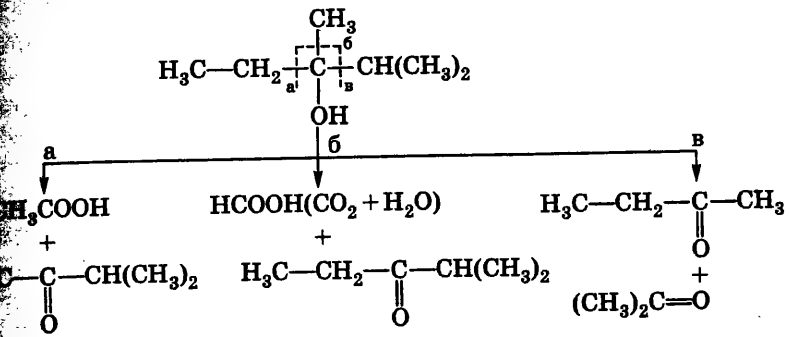
бутанол-2 — бутанон-2

Окисление *первичных спиртов* происходит аналогично, но так как в первичных спиртах у углеродного атома, связанного с гидроксилом, на один атом водорода больше, чем во вторичных, то продуктами окисления в этом случае являются альдегиды:



этиловый спирт — уксусный альдегид

условиях, происходит разрыв по углерод-углеродным свя-
ближайшим к оксигруппе, и обычно получается несколь-
слородсодержащих соединений с меньшим, чем в исход-
спирте, числом атомов углерода в молекуле:



Разрыв всех α-связей происходит с приблизительно равной
роятностью.

5. Отдельные представители спиртов

Метиловый спирт. **Еще сравнительно недавно метиловый спирт**
лучали почти исключительно сухой перегонкой древесины. Поэтому
о называли также древесным спиртом.

При сухой перегонке древесины образуется горючий газ, состоящий
авным образом из CO, CO_2, CH_4, H_2, древесный уголь и жидкие продук-
ы, разделяющиеся на два слоя: верхний — смола, или деготь, и водный —
одсмольная вода, в которой растворены метиловый спирт, уксусная
ислота, ацетон и ряд других веществ. Эту смесь разделяют на фракции
ерегонкой в специальных колоннах и получают метиловый спирт, со-
ржащий незначительное количество воды и летучих примесей.

В настоящее время метиловый спирт синтезируют, пропуская смесь
одорода и оксида углерода (II) при высокой температуре и давлении над
атализатором (ZnO и Cr_2O_3):

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{400\ ^\circ C,\ 200\ атм} CH_3OH$$

Этиловый спирт. **Его в громадных количествах синтезируют из**
этилена, который извлекают из газов нефтепереработки и попутных га-
зов. Этот метод наиболее экономичен. Значительное количество этилово-
го спирта получают из отходов лесной промышленности — гидролизный
спирт.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

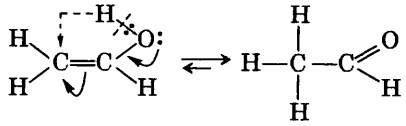
Вещества, вызывающие брожение, по типу действия относятся к группе веществ, называемых *ферментами*. Ферменты представляют собой весьма эффективные органические катализаторы, вырабатываемые живыми организмами. В отличие от обычных катализаторов они обладают большой специфичностью, т. е. способны вызывать только строго определенные реакции.

Приведенное выше уравнение выражает только общий итог спиртового брожения. На самом деле брожение представляет собой весьма сложный ряд химических процессов, каждый из этих процессов вызывается особым ферментом.

Сырьем для получения пищевого спирта чаще всего служат картофель и хлебные злаки. При сбраживании белковые вещества, входящие в состав этих продуктов, также подвергаются расщеплению и дают ряд примесей. Из перебродившей массы (бражки) отгоняют спирт — «сырец», содержащий кроме этилового спирта неприятно пахнущие примеси. Спирт-сырец подвергают дополнительной перегонке. В результате получается спирт-ректификат, содержащий 96% C_2H_5OH. Остатком от перегонки является *сивушное масло* — маслянистая жидкость, состоящая главным образом из пропилового и изоамиловых спиртов.

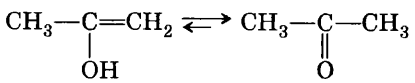
6. Непредельные спирты

Виниловый спирт $CH_2{=}CHOH$. Это простейший непредельный спирт. Он не способен к существованию в свободном виде и, образовавшись, тут же перегруппировывается в ацетальдегид:



енольная форма альдегидная форма

Соединения, содержащие гидроксил у двойной связи, называются виниловыми спиртами. Они, как правило, неустойчивы и тут же перегруппировываются в карбонильные соединения (*правило Эльтекова*):

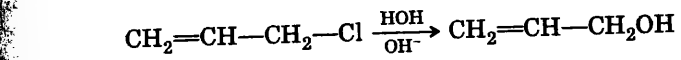


кДж/моль (расчет по методу ЛКАО МО), то равновесие
нуто практически нацело в сторону кетоформы (подробнее
енольная таутомерия будет обсуждена в гл. 19).

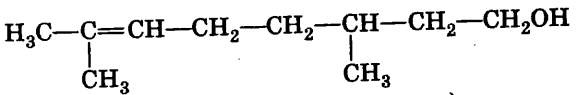
Несмотря на неустойчивость виниловых спиртов, их эфи-
$CH_2{=}CH{-}OR$ (где R — алкил или ацил) — вполне устойчи-
вещества.

Если двойная связь удалена от гидроксильной группы, мо-
ула проявляет свойства бифункционального соединения,
и двойная связь, и гидроксильная группа реагируют само-
тельно.

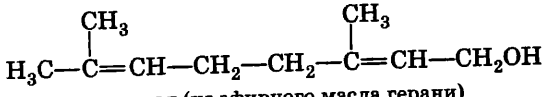
Аллиловый спирт. Он может быть получен гидролизом
ористого аллила:



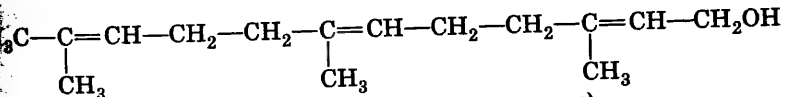
Из эфирных масел растений был выделен ряд непредель-
х спиртов с изопреноидным скелетом:



цитронеллол (из розового масла)

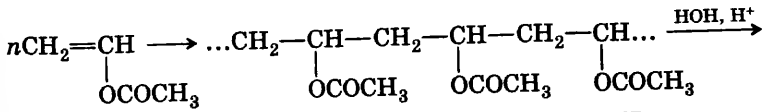


гераниол (из эфирного масла герани)

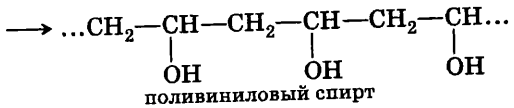


фарнезол (из эфирного масла липы)

Очень важное значение имеют некоторые полимеры на ос-
ове виниловых эфиров (см. с. 205):



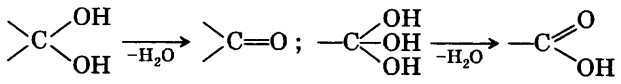
поливинилацетат



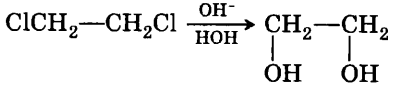
поливиниловый спирт

7. Многоатомные спирты

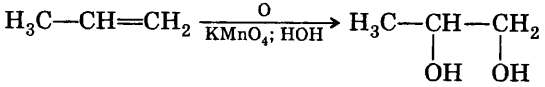
Двухатомные спирты (гликоли). Если в углеводороде заместить два атома водорода у разных углеродных атомов на гидроксильные группы, образуются двухатомные спирты, или гликоли. Соединения, содержащие две или три гидроксильные группы у одного атома углерода, не стабильны. Они тотчас теряют молекулу воды и превращаются в альдегиды, кетоны или кислоты:



Наиболее часто встречаются и применяются гликоли, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода (α-гликоли). Первый представитель этой группы двухатомных спиртов — *этиленгликоль* (этандиол-1,2) — может быть получен гидролизом дихлорэтана:

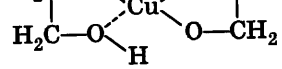


Общим методом синтеза гликолей является окисление олефинов перманганатом в нейтральной среде:



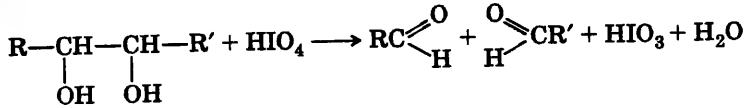
пропиленгликоль
(пропандиол-1,2)

Гликоли дают все реакции одноатомных спиртов с тем лишь различием, что в реакции могут участвовать как одна, так и две спиртовые группы. Поэтому для гликолей известны два ряда производных — полные и неполные. Так, при действии на гликоль металлического натрия получаются гликоляты $CH_2(OH)—CH_2(ONa)$ и $CH_2(ONa)—C_2(ONa)$. Следует отметить, что в гликолях водород замещается легче, чем в спиртах, что объясняется несколько большей кислотностью гликолей (для этиленгликоля $pK_a = 14{,}8$). Особенно легко идет замещение



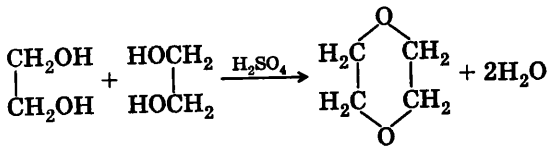
и довольно ярко окрашены, и эта реакция используется при ественном определении гликолей. Эти хелатные соедине- я построены, по-видимому, так же, как хелаты α-аминокис- т (см. гл. 22, разд. 4), хотя обычно не могут быть выделены за малой устойчивости.

Весьма специфично действие иодной кислоты HIO_4 на со- инения, содержащие α-гликольный фрагмент. В этом случае ет разрыв углерод-углеродной связи с образованием по мес- разрыва карбонильной группы:



та реакция сыграла весьма важную роль в определении труктур сахаров (см. гл. 21).

А. Е. Фаворский показал, что при нагревании этиленгли- оля с небольшим количеством серной кислоты выделяются ве молекулы из двух молекул гликоля и образуется цикличе- кий простой эфир — *диоксан*:



1,4-диоксан

Диоксан — жидкость, кипящая при 101 °С, обладает высо- кой растворяющей способностью, хорошо смешивается с водой и углеводородами. Его практическое применение в качестве растворителя ограничено вследствие заметной токсичности.

Этиленгликоль (т. кип. 197 °С, т. пл. −17 °С) широко ис- пользуется в технике как заменитель глицерина, особенно для приготовления так называемых *антифризов* — растворов с низкой температурой замерзания, применяющихся, напри- мер, для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в зим-

гл. 17).

Эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля широко применяются как растворители в производстве лаков и носят следующие технические названия:

метилцеллозольв $CH_3—O—CH_2—CH_2—OH$, т. кип. 124 °С

моноглим $CH_3O—CH_2—CH_2—OCH_3$, т. кип. 84 °С

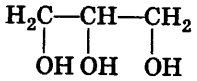
(соответствующие этиловые эфиры называются целлозольв и карбитол)

диглим $CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OCH_3$, т. кип. 161 °С

метилкарбитол $CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OH$, т. кип. 193 °С

Трехатомные и полиатомные спирты. Трехатомные спирты, называемые также *глицеринами*, содержат три гидроксильные группы. Из них наиболее важен первый представитель этой группы, называемый просто *глицерином* (т. кип. 290 °С с разложением, т. пл. 17 °С).

Строение глицерина $C_3H_8O_3$ доказывается тем, что он образует три ряда производных: моно-, ди- и триметаллические производные (глицераты), кроме того, при действии избытка галогенопроизводной кислоты (например, HBr) он превращается в вещество состава $C_3H_5Br_3$. Следовательно, в его молекуле находятся три гидроксильные группы: $C_3H_5(OH)_3$. Так как у каждого атома углерода может находиться только один гидроксил, строение глицерина должно выражаться формулой

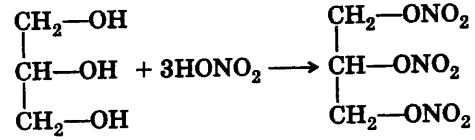


Таким образом, глицерин — это производное пропана, в котором три атома водорода у разных углеродных атомов замещены тремя гидроксильными группами. По номенклатуре ИЮПАК он называется пропантриол-1,2,3.

Глицерин получают гидролизом жиров (см. гл. 18) и брожением сахаристых веществ в присутствии гидросульфита натрия:

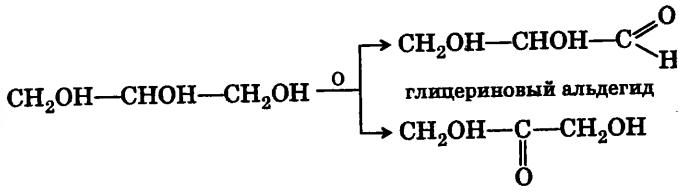
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_2OH—CHOH—CH_2OH + CH_3CHO + CO_2$$

эфиры глицерина с азотной кислотой (см. гл. 14):



нитроглицерин

мягком окислении глицерина образуются глицериновый дегид (родоначальник сахаров, см. гл. 21) и диоксиацетон:

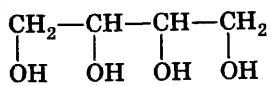


глицериновый альдегид

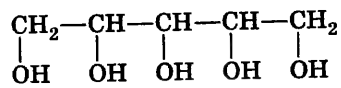
диоксиацетон

Глицерин широко применяется в парфюмерии, кондитерм производстве, для получения нитроглицерина, бездымных охов. Поликонденсацией глицерина с многоосновными кисами получают полиэфирные (алкидные) полимеры, которые ользуются в качестве пленкообразующих в лакокрасочной омышленности.

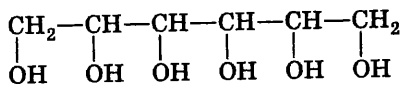
Спирты с большим числом гидроксилов часто встречаются природных продуктах. Все они имеют нормальный углеродный елет и образуются из соответствующих сахаров. Стереохимия довольно сложна и разобрана в гл. 20 и 21. Многоатомные ирты с четырьмя атомами углерода называются *эритритами*, с пятью — *пентитами*, с шестью — *гекситами*:



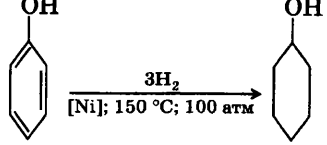
эритриты



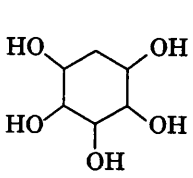
пентиты



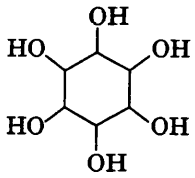
гекситы



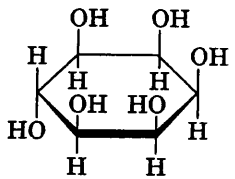
Многоатомные спирты ряда циклогексана встречаются в природе: *кверцит* содержится в желудях, *инозиты* — в семенах многих растений и мышцах животных:



кверцит



инозит



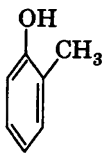
эпинозит (один из стереоизомеров инозита)

8. Фенолы

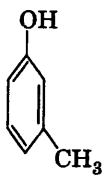
Органические соединения, содержащие гидроксил, связанный непосредственно с атомом углерода ароматического ядра, называются *фенолами*.

Сам фенол (оксибензол) и его метильные гомологи (*о*-, *м*- и *п*-крезолы) в значительных количествах содержатся в каменноугольной смоле и добываются из нее:

фенол



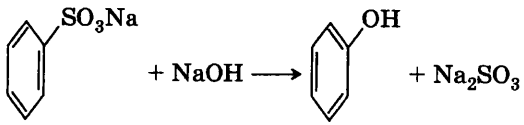
о-крезол

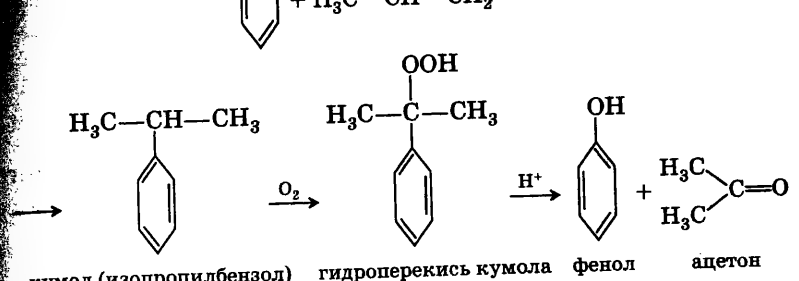


м-крезол

п-крезол

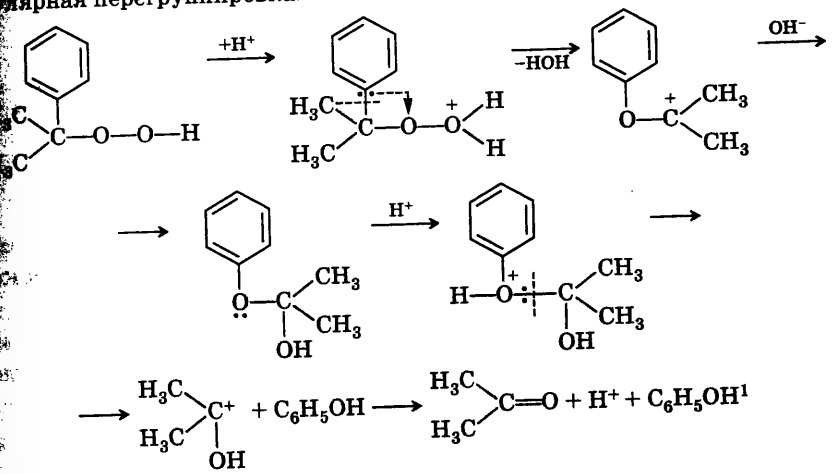
Фенол получают также сплавлением натриевой соли бензолсульфокислоты с гидроксидом натрия (реакция нуклеофильного замещения):



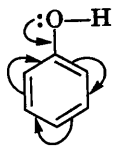


кумол (изопропилбензол) гидроперекись кумола фенол ацетон

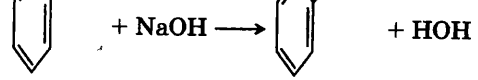
Механизм процесса довольно сложен — это карбкатионная внутримолекулярная перегруппировка:



Свойства фенолов. Для фенола $pK_a = 9{,}7$, что на 8 порядков меньше, чем pK_a алифатических спиртов, и, следовательно, у него кислотные свойства ярко выражены. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода в феноле оттянута к ядру (+*M*-эффект):

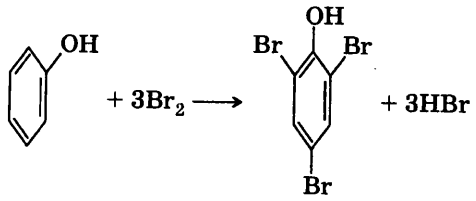


[1] Для радикала C_6H_5 в научной литературе часто употребляют символ Ph (*phenyl* — фенил). Фенол C_6H_5OH можно записать так: PhOH.



фенолят натрия

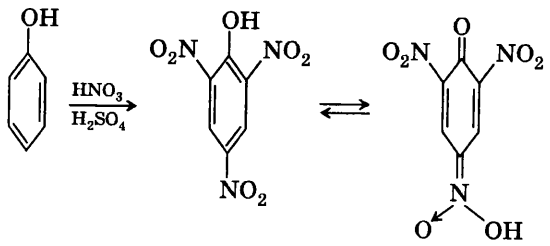
+*M*-Эффект гидроксильной группы приводит к значительному повышению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях, что значительно облегчает реакции электрофильного замещения:



Фенолы легко окисляются с образованием сложных продуктов уплотнения молекул.

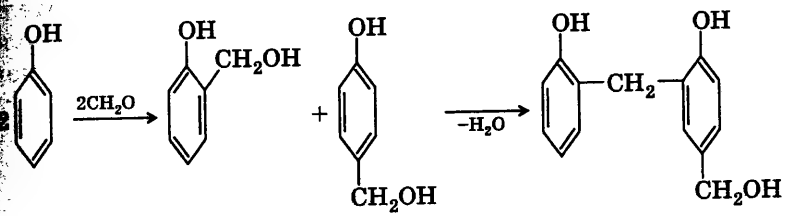
В целом гидроксильная группа фенолов значительно менее подвижна, чем гидроксил спиртов. Получение эфиров даже с хлорангидридами карбоновых кислот несколько затруднено, с кислотами реакция вообще не идет. Большинство фенолов дает синюю или фиолетовую окраску с раствором $FeCl_3$. У более сложных молекул она бывает зеленой или красной.

Введение электроноакцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила. Так, для тринитрофенола (пикриновая кислота) $pK_a \approx 1{,}5$, следовательно, он по силе приближается к соляной кислоте. Пикриновая кислота способна к таутомерии (см. гл. 19):

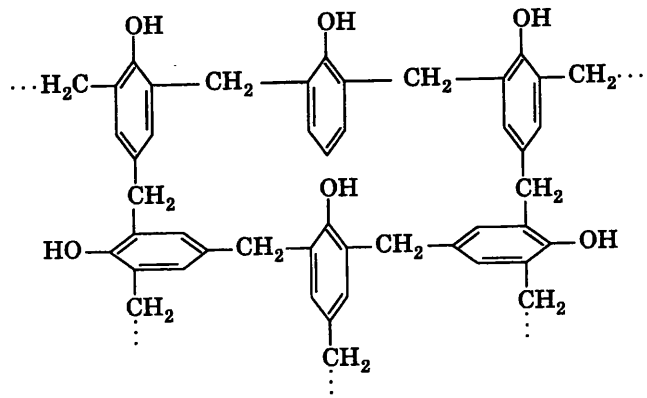


2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)

активность фенолов в реакциях электрофильного замещенастолько велика, что даже альдегиды в кислых растворереагируют с фенолом. На этой реакции основано получефенолоформальдегидных (бакелитовых) смол — дешевых широко применяющихся полимеров:



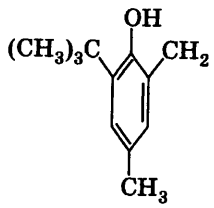
При дальнейшем действии формальдегида цепи растут, и результате реакции поликонденсации образуется фенолоформальдегидная смола сетчатой структуры, фрагмент которой приведен ниже:



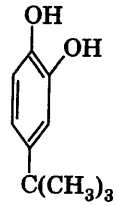
Сам фенол является важным техническим полупродуктом. Он используется в производстве пластических масс, пикриновой кислоты, салициловых препаратов, красителей, инсектицидов и др.

Все фенолы обладают сильным бактерицидным действием даже в очень слабых растворах. Поэтому фенол и крезолы применяются в медицине и ветеринарии в качестве дезинфицирующих средств. В чистом состоянии и в концентрированных

Многие алкилфенолы благодаря легкой окисляемости применяются в качестве отрицательных катализаторов реакций окисления. Такие вещества получили название *антиоксидантов* или *ингибиторов окисления*. Широкое практическое применение нашли следующие антиоксиданты:



2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол (ингибитор окисления бензинов)

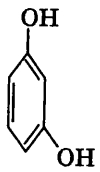


п-трет-бутилпирокатехин (ингибитор полимеризации бутадиена при хранении, вызываемой окислением)

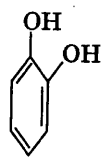
Прекрасным консервантом являются эфиры *п*-оксибензойной кислоты. По действию на стафилококки они в 100 раз сильнее фенола, но значительно менее токсичны для теплокровных. *трет*-Бутилгидрохинон широко применяется как антиоксидант низкокачественных жиров, идущих на корм бройлерам.

Двухатомные фенолы. Простейшие двухатомные фенолы называются *диоксибензолами* $C_6H_4(OH)_2$:

гидрохинон (*п*-диоксибензол)



резорцин (*м*-диоксибензол)

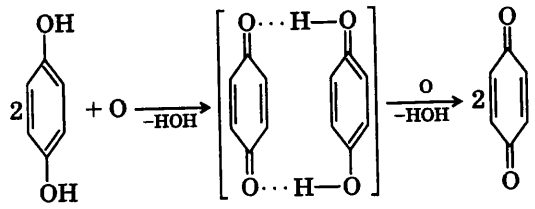


пирокатехин (*о*-диоксибензол)

Двухатомные фенолы дают все характерные для фенолов реакции, причем в этих реакциях могут участвовать как одна, так и обе гидроксильные группы.

С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей.

кулами хинона и гидрохинона):

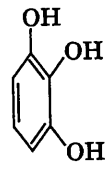


хингидрон

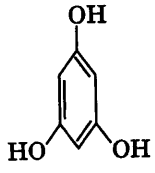
бензохинон

Хотя хиноны и связаны генетически с двухатомными фе-лами, но так как для них характерны в основном реакции предельных кетонов, они будут рассмотрены в гл. 16.

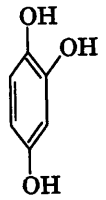
Трехатомные фенолы. Из трехатомных фенолов широ-известны *пирогаллол* (1,2,3-триоксибензол) и *флороглюцин* ,3,5-триоксибензол). Пирогаллол настолько легко окисляет-, что его щелочные растворы применяются в газовом анали-для поглощения кислорода.



пирогаллол

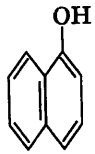


флороглюцин

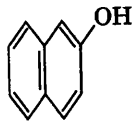


оксигидрохинон

Фенолы нафталинового ряда. Они называются *наф-олами*:



α-нафтол

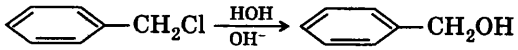


β-нафтол

п-нафтохинон

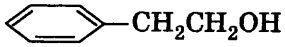
Ядро *п*-нафтохинона является основой витаминов группы К (см. с. 355).

Гидролизом хлористого бензила может быть получен бензиловый спирт:



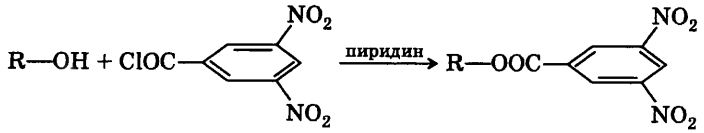
бензиловый спирт

Для него характерны как обычные реакции спиртового (но не фенольного) гидроксила, так и реакции ароматического ядра (группа CH_2OH является заместителем первого рода).

β-*Фенилэтиловый спирт*  является основным компонентом природного розового масла и широко используется в парфюмерии.

9. Методы идентификации спиртов и фенолов

Обычно для идентификации спиртов и фенолов пользуются реакцией этерификации с 3,5-динитробензоилхлоридом:



В результате реакции получаются хорошо кристаллизующиеся производные, по температуре плавления которых идентифицируют эфир и определяют, каким спиртом или фенолом была этерифицирована 3,5-динитробензойная кислота.

В отличие от высших спиртов фенолы хорошо растворяются в водных растворах щелочей. Простые фенолы легко отличить от карбоновых кислот, тоже растворимых в щелочах, по их способности выделяться из щелочных растворов при действии CO_2.

Фенолы дают характерное для всех фенолов окрашивание с водным раствором $FeCl_3$ в результате образования комплексных солей (см. гл. 19, разд. 4).

В ИК-спектре колебания гидроксильных групп спиртов и фенолов (ν_{OH}) находятся в области 3600 $см^{-1}$. Следует отметить, однако, что узкие полосы проявляются только в сильно разбавленных растворах этих соединений. В растворах же более высокой концентрации эти полосы из-за наличия водородных связей сильно размыты и сдвинуты в низкочастотную область до 3300—3200 $см^{-1}$.

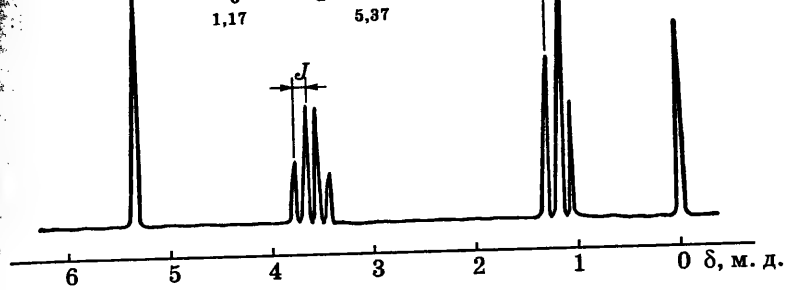


Рис. 67. ПМР-спектр этанола

УФ-поглощение спиртов находится в коротковолновой области (около 200 нм), и поэтому УФ-спектроскопия не применяется для идентификации спиртов. Для фенолов в УФ-области характерно обычное ароматическое поглощение (но без тонкой структуры) в области около 250 нм.

Гидроксильная группа, как и атом галогена, сдвигает в спектрах ПМР сигналы соседних протонов в слабые поля. Протон гидроксила не имеет «постоянного места» в спектре. Его положение зависит от растворителя, температуры и концентрации (водородные связи). На рис. 67 приведен ПМР-спектр этанола. Протон гидроксильной группы виден в виде синглета (интенсивность 1 протон) в области 5,37 м. д. Группа CH_2 дает квадруплет (расщепление на соседних протонах CH_3-группы с J = 7,1 Гц, интенсивность 2 протона) в области 3,62 м. д., а CH_3-группа дает триплет (J = 7,1 Гц) с центром 1,17 м. д.

10. Меркаптаны

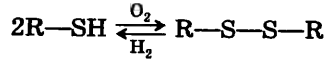
Сернистые аналоги спиртов называются *меркаптанами* (тиоспиртами, тиолами). Они могут быть легко получены действием NaSH на алкилгалогениды:

$$C_2H_5—I + NaSH \longrightarrow CH_3CH_2—SH + NaI$$

этилмеркаптан (этантиол)

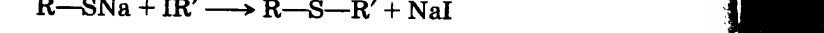
Группа SH тиолов обладает более кислотными свойствами, чем ОН-группа спиртов. Для меркаптанов $pK_a \approx 11$, и, следовательно, при действии щелочей на меркаптаны образуются соли (алкантиоляты):

$$RSH + NaOH \rightleftarrows RSNa + H_2O$$

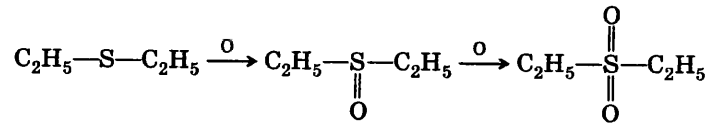


Этот обратимый процесс образования и разрыва дисульфидной связи играет очень важную роль при формировании структуры белков.

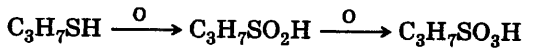
Сернистые аналоги простых эфиров называются *сульфидами* и легко могут быть получены по реакции



Двухвалентная сера в меркаптанах и сульфидах при действии окислителей легко превращается в четырехвалентную и шестивалентную:

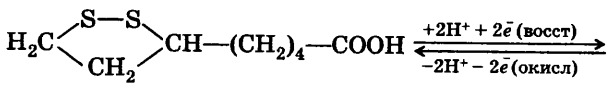


диэтилсульфид — диэтилсульфоксид — диэтилсульфон

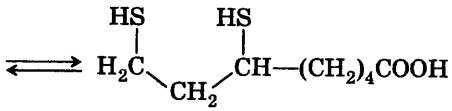


пропилмеркаптан — пропансульфиновая кислота — пропансульфокислота

Летучие меркаптаны обладают отвратительным запахом. Так, выделение скунса содержит 3-метилбутантиол. В соке чеснока обнаружен диаллилдисульфид, а лакриматорное действие лука обусловлено S-оксидомтиопропаналем. Циклический природный дисульфид (α-липоевая кислота) является кофактором для ферментативного окисления (у бактерий) пировиноградной кислоты до уксусной; под действием восстановителя идет обратная реакция



α-липоевая кислота



Простые эфиры и эфиры неорганических кислот

Эфиры представляют собой продукты замещения атома водорода гидроксильной группы спиртов или фенолов на какой-либо радикал:

спирты (R — алкил)
фенолы (R — арил) — эфиры

В зависимости от характера радикала R′ различают три типа эфиров:

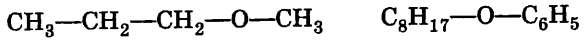
1) простые эфиры, R′ — углеводородный радикал;

2) сложные эфиры неорганических кислот, R′ — остаток неорганической кислородсодержащей кислоты: азотной (—NO_2), азотистой (—NO), серной (—SO_3H) и т. п.;

3) сложные эфиры карбоновых кислот, R′ — остаток карбоновой кислоты — ацил, например CH_3CO—, C_2H_5CO— и т. д.; они будут рассмотрены в гл. 17 «Карбоновые кислоты».

1. Номенклатура и изомерия простых эфиров

Согласно номенклатуре ИЮПАК, простые эфиры называют двумя способами, прибавляя к названию старшего (наиболее длинного) углеводородного радикала в качестве префикса название алкоксигруппы (R—O—) или для эфиров фенолов — арилоксигруппы (Ar—O—), например:



метоксипропан — феноксиоктан

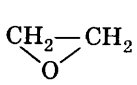
диэтиловый эфир метилпропиловый эфир

Помимо обычной изомерии, обусловленной строением углеводородных радикалов, например:

$$C_2H_5—O—CH_2CH_2CH_2 \quad \text{и} \quad C_2H_5—O—CH(CH_3)_2$$

у эфиров имеется еще одна разновидность структурной изомерии, называемая *метамерией*. Так, названные выше диэтиловый и метилпропиловый эфиры являются метамерами, имея одну и ту же брутто-формулу.

В связи с тем, что в гл. 23 «Гетероциклические соединения» будут рассмотрены только ароматические гетероциклы, целесообразно некоторые циклические простые эфиры рассмотреть в этой главе, тем более что по своей реакционной способности все они (кроме этиленоксида) напоминают обычные простые эфиры:



этиленоксид

триметиленоксид

тетрагидрофуран

тетрагидропиран

2. Методы получения простых эфиров

Общий способ получения. Эфиры получают действием алкоголятов на алкилгалогениды:

$$RONa + R'—I \longrightarrow R—O—R' + NaI$$

Действие серной кислоты на этиловый спирт. Этим способом получают диэтиловый эфир (серный эфир):

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[-HOH]{[H_2SO_4]} C_2H_5—O—C_2H_5$$

3. Физические свойства простых эфиров

Температура кипения простых эфиров значительно ниже, чем соответствующих спиртов (см. табл. 27 и 28), несмотря на то что эфиры содержат большее число атомов углерода. Это

и тетрагидрофуран смешиваются с ней (см. табл. 28), диловый эфир умеренно растворим в воде (6%)].

Таблица 28. **Свойства простых эфиров**

Эфир	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
иметиловый	$CH_3—O—CH_3$	−137	−24	—
иэтиловый	$C_2H_5—O—C_2H_5$	−116	+35	0,7142
етрагидрофуран		−109	+65	0,8881

4. Химические свойства простых эфиров

Реакционная способность эфиров невелика. Они не изменяются при нагревании с водой, щелочами и разбавленными кислотами. В отличие от спиртов при взаимодействии с металлическим натрием в обычных условиях они не выделяют водород. Только концентрированная иодоводородная кислота разлагает эфиры:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 + HI \longrightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH$$

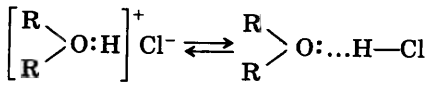
При хранении, особенно на свету, простые эфиры медленно окисляются кислородом воздуха, образуя крайне взрывчатые гидроперекиси, что может послужить причиной серьезного несчастного случая при перегонке эфиров:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 \xrightarrow{O_2} CH_3—\underset{\displaystyle O—OH}{\underset{|}{CH}}—O—C_2H_5$$

Эфиры перед перегонкой всегда необходимо проверять на присутствие пероксидов реакцией с KI в присутствии крахмала, идущей с выделением иода. Если реакция положительна, пероксиды перед дальнейшей работой должны быть удалены.

Своеобразно отношение простых эфиров к концентрированным протонным кислотам: эфиры растворяются в них с вы-

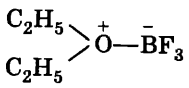
Образование оксониевых соединений можно представить следующим образом. У эфирного атома кислорода имеется пара неподеленных электронов: протон кислоты образует связь с этой парой, в результате чего получается непрочный положительно заряженный ион оксония:



ион оксония

Оксониевая соль находится в равновесии с системой, состоящей из молекул эфира и кислоты, связанных водородной связью. Этим можно объяснить малую электрическую проводимость оксониевых солей.

По такому же типу построено и соединение эфира с трехфтористым бором (кислотой Льюиса):



эфират трехфтористого бора

В соединениях этого типа имеется типичная донорно-акцепторная связь (см. гл. 1).

5. Методы идентификации простых эфиров

В связи с прочностью связи C—O—C в простых эфирах их химическая идентификация затруднена. Применяют реакцию в жестких условиях с HI с образованием алкилиодидов.

В ИК-спектре простые эфиры обычно имеют интенсивную полосу поглощения в области 1150—1070 $см^{-1}$, вызванную асимметричными валентными колебаниями группировки C—O—C.

В УФ-области поглощение простых эфиров лежит в труднодоступной коротковолновой части спектра и поэтому не применяется для идентификации.

Кислород в простых эфирах в спектрах ПМР оказывает такое же влияние на соседнюю алкильную группу, как и гидроксильная группа. На рис. 68 приведен спектр ПМР диизопропилового эфира. На нем отчетливо видны дублет от четырех эквивалентных групп CH_3 (J = 6,1 Гц, ин-

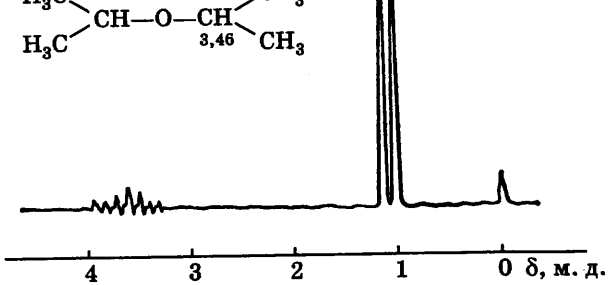
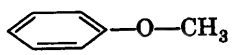


Рис. 68. ПМР-спектр диизопропилового эфира (J = 6,1 Гц)

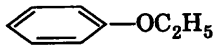
тенсивность 12 протонов) и септет двух эквивалентных групп CH, обусловленный расщеплением на соседних 6 протонах (J = 6,1 Гц, интенсивность 2 протона).

6. Простые эфиры фенолов

Простые эфиры фенолов

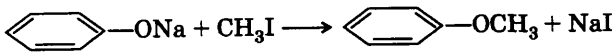


анизол

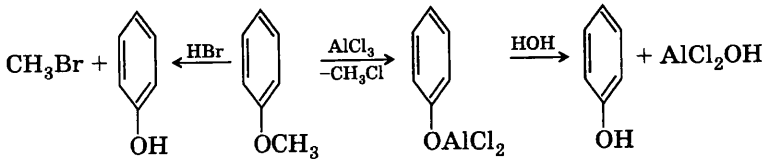


фенетол

могут быть получены обычной реакцией алкилирования фенолята иодистым алкилом:



Простые эфиры фенолов, как и простые эфиры спиртов, мало реакционноспособные соединения, но разрыв связи C—O в них происходит все же несколько легче. Отщепление алкильной группы можно осуществить действием $AlCl_3$ или концентрированной HBr, расщепление проходит всегда с образованием фенола и алкилгалогенида:



O

внутренний эфир этиленгликоля $HOCH_2—CH_2OH$. Получают его двумя способами:

1) $2H_2C{=}CH_2 + 2HOCl \longrightarrow$

$\longrightarrow 2HOCH_2—CH_2Cl \xrightarrow{Ca(OH)_2} 2H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 + CaCl_2 + 2H_2O$

этиленхлоргидрин (2-хлорэтанол)

2) $2H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[Ag,\ AgCl]{O_2;\ 250\ ^\circ C} 2H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2$

Этиленоксид — низкокипящее вещество (т. кип. +11 °С) с эфирным запахом. В отличие от ациклических простых эфиров он очень реакционноспособен. Это объясняется большой напряженностью цикла (как в циклопропане). Атака как нуклеофильных, так и электрофильных агентов приводит к разрыву связи С—О:

1) $H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 \xrightarrow{HOH,\ H^+} HOCH_2—CH_2OH$

этиленгликоль

2) $H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{H^+} CH_3O—CH_2CH_2—OH$

метилцеллозольв

3) $H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 + H_3N \longrightarrow H_2N—CH_2—CH_2—OH$

2-аминоэтанол (этаноламин)

Другие циклические эфиры с ненапряженными циклами обладают очень малой реакционной способностью, как обычные простые эфиры.

8. Эфиры борной кислоты

Эфиры борной кислоты — *триалкилбораты* — получаются при нагревании борной кислоты и спиртов в присутствии серной кислоты:

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{[H_2SO_4]} (CH_3O)_3B$$

триметилборат

Тем же объясняется и образование так называемых боратных комплексов с этиленгликолем, глицерином и другими полигидроксилсодержащими соединениями, у которых два соседних гидроксила находятся в *цис*-положении:

$$\begin{matrix}CH_2—OH\\|\\CH_2—OH\end{matrix} + B(OH)_3 + \begin{matrix}HO—CH_2\\|\\HO—CH_2\end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix}CH_2—O\\|\\CH_2—O\end{matrix}\!\!>B<\!\!\begin{matrix}O—CH_2\\|\\O—CH_2\end{matrix}\right]^- H^+$$

Образующийся эфир (боратный комплекс) ведет себя как сильная кислота. Эта реакция очень важна для установления конфигурации сахаров.

Эфиры борной кислоты, как, впрочем, и эфиры всех других неорганических кислот, гидролизуются под действием водных растворов щелочей:

$$(CH_3O)_3B + 3NaOH \longrightarrow 3CH_3OH + Na_3BO_3$$

9. Эфиры серной кислоты

При взаимодействии концентрированной серной кислоты и спиртов можно получить кислые и полные эфиры:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>S(=O)(=O) + CH_3OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3—O\\H—O\end{matrix}\!\!>S(=O)(=O) + CH_3OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3—O\\CH_3—O\end{matrix}\!\!>S(=O)(=O)$$

метилсерная кислота (кислый эфир) — диметилсульфат

Одна из связей $H_3C—O$ в диметилсульфате очень лабильна (реакционноспособна) к действию нуклеофильных агентов, и поэтому диметилсульфат широко применяется в качестве метилирующего агента:

$$\begin{matrix}CH_3—O\\CH_3—O\end{matrix}\!\!>S(=O)(=O) + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_3N + \begin{matrix}H_3CO\\(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2\cdot\ \overset{-}{O}\end{matrix}\!\!>S(=O)(=O)$$

Диметилсульфат очень ядовит, и при работе с ним надо соблюдать крайнюю осторожность, особенно избегая попадания его на кожу.

10. Эфиры азотной и азотистой кислот

При действии на спирты смеси азотной и серной кислот легко образуются эфиры азотной кислоты, носящие общее название нитратов:

$$CH_3OH + HO—N(=O)=O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—O—N(=O)=O$$

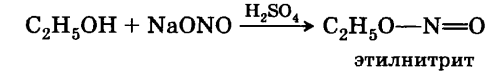
метилнитрат

нитрат этиленгликоля

нитрат глицерина (нитроглицерин)

Сам нитроглицерин очень легко взрывается, поэтому применяется не в чистом виде, а в смеси с кизельгуром (пористый SiO_2) или другими пористыми веществами, такие смеси называются *динамитами* (открытие свойств динамитов принадлежит шведскому инженеру Нобелю, 1866).

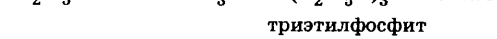
Эфиры азотистой кислоты называются *нитритами*, они способны понижать кровяное давление:



этилнитрит

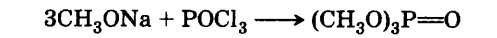
11. Эфиры кислородных кислот фосфора

Эфиры фосфористой кислоты — *фосфиты* — легко получаются при взаимодействии PCl_3 с алкоголятами:



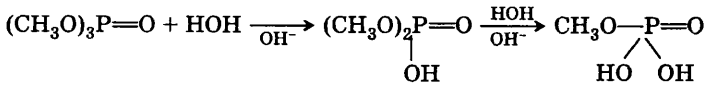
триэтилфосфит

Эфиры фосфорной кислоты — *фосфаты* — получают действием алкоголятов на оксид-трихлорид фосфора:



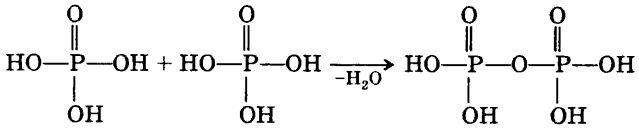
триметилфосфат

Постепенным гидролизом можно получать и кислые эфиры:

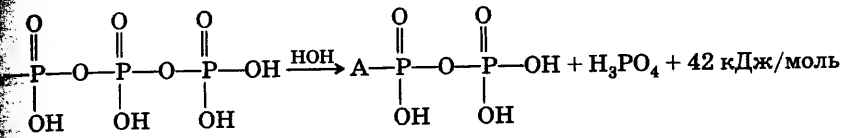


диметилфосфат метилфосфат

Фосфорная кислота способна к ангидридизации с образованием пирофосфорной кислоты:

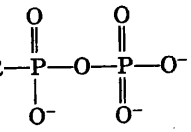


рной кислоты, например от аденозинтрифосфата на другую моле-у, выделяется значительное количество энергии: около 42 кДж/моль. охимии такие связи называются *макроэргическими связями*:



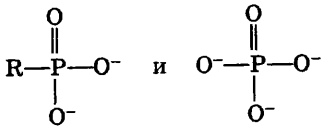
е A — остаток аденозина — см. гл. 25, разд. 6).

Считается, что такого рода «аномалии» связаны с так называемым рицательным резонансом. Этот не очень удачный, но применяемый в охимии термин можно объяснить следующим образом.



В структуре имеется меньше возможностей для ре-

нансных структур, чем в двух продуктах гидролиза

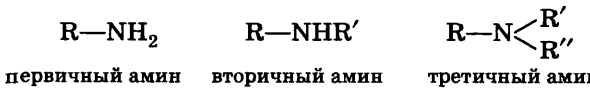


, следовательно, продукты гидролиза более стабильны, чем исходное со-динение (см. гл. 2, разд. 3).

Амины и аминоспирты

1. Классификация, номенклатура, изомерия аминов

Аминами называются производные углеводородов, образованные замещением в последних атомов водорода на группы $—NH_2$, —NHR′ или —NR′R″:



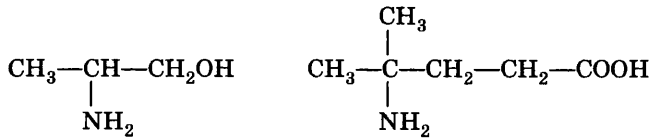
первичный амин вторичный амин третичный амин

В зависимости от числа атомов водорода у атома азота, замещенных радикалами, амины называются первичными, вторичными или третичными. При этом не имеет значения, какие радикалы (первичные, вторичные или третичные) являются заместителями.

Группа $—NH_2$, входящая в состав первичных аминов, называется *аминогруппой*. Группа >NH во вторичных аминах называется *иминогруппой*.

Названия аминов обычно производят от названий входящих в них радикалов с присоединением окончания *-амин*: метиламин $CH_3—NH_2$, диметиламин $(CH_3)_2NH$, триметиламин $(CH_3)_3N$, пропиламин $CH_3CH_2CH_2NH_2$, *втор*-бутиламин $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$[1], *трет*-бутиламин $(CH_3)_3C—NH_2$[1] и т. д.

В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функциональную группу и ее название *амино-* ставят перед названием основной цепи (ИЮПАК):



2-аминопропанол-1 4-амино-4-метилпентановая кислота

[1] Оба этих амина являются первичными.

зд. 8 этой главы.

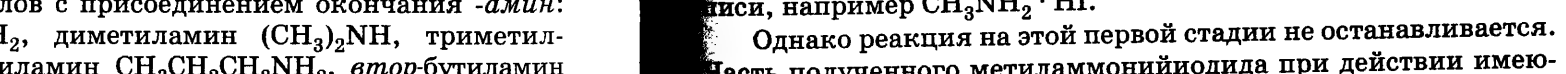
2. Методы получения аминов

Амины могут быть получены различными способами.

Действие аммиака на алкилгалогениды (*реакция офмана*). Для проведения этой реакции нагревают спиртовой створ аммиака с алкилгалогенидом. Рассмотрим эту реакию на примере действия аммиака на метилиодид.

Не обладая явным отрицательным зарядом, молекула NH_3 се же является сильным нуклеофилом из-за наличия неподеенной электронной пары. В момент образования связи C—N том иода отщепляется с электронной парой в виде аниона.

ставшаяся часть молекулы $CH_3\overset{+}{N}H_3$ несет положительный заяд и представляет собой катион замещенного аммония. При ействии на образовавшийся метиламмонийиодид оснований н теряет молекулу иодоводорода и дает метиламин:



Для солей аминов употребляют также и другую форму записи, например $CH_3NH_2 \cdot HI$.

Однако реакция на этой первой стадии не останавливается. Часть полученного метиламмонийиодида при действии имеющегося избытка аммиака образует свободный метиламин:

$$[CH_3NH_3]^+I^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_4I + CH_3NH_2$$

Метиламин реагирует с иодистым метилиодидом, давая диметиламмонийиодид:

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]^+I^-$$

Последний разлагается аммиаком с образованием свободного диметиламина:

$$[(CH_3)_2NH_2]^+I^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_4I + (CH_3)_2NH$$

$$[(CH_3)_3NH]^+I^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_4I + (CH_3)_3N$$

триметиламин

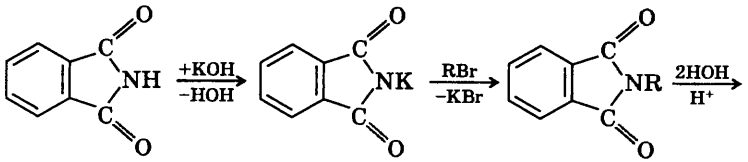
Наконец, молекула триметиламина присоединяет к себе еще одну молекулу метилиодида, образуя тетраметиламмонийиодид

$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+I^-$$

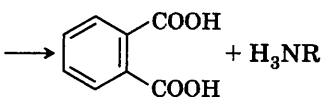
который является солью четырехзамещенного аммония.

Таким образом, в результате этих реакций обычно получается смесь замещенных солей аммония.

Для получения первичных аминов, не загрязненных примесями вторичных и третичных аминов, используют обходные методы, например синтезы с фталимидом. Во фталимиде, легко получаемом из фталевого ангидрида действием аммиака, за счет влияния двух соседних ацильных групп атом водорода аминогруппы обладает кислотными свойствами (pK_a 8,1) и может замещаться на калий:

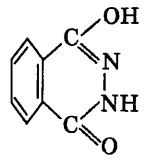


фталимид — фталимид калия



$+ H_3NR$

При нагревании фталимида калия с алкилгалогенидом отщепляется KBr и образуется замещенный фталимид, при кислом гидролизе которого получается соль первичного амина. Для гидролиза замещенного фталимида часто используют гидразингидрат, дающий плохо растворимый фталазон:



$$H_3C{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{[Ni]} H_3C{-}NH_2 + 2H_2O$$

нитрометан — метиламин

$$R{-}C{\equiv}N + 2H_2 \xrightarrow{[Ni]} R{-}CH_2NH_2$$

$$H_3C{-}\underset{\underset{N{-}OH}{\|}}{C}{-}CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{[Ni]} H_3C{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CH_3 + H_3O$$

оксим ацетона — изопропиламин

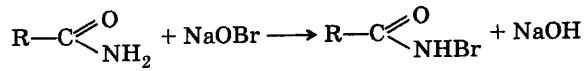
$$H_3C{-}CH_2{-}\underset{\underset{N{-}NHC_6H_5}{\|}}{C}{-}CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{[Ni]} H_3C{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CH_3 + C_6H_2NH_2$$

фенилгидразон метилэтикетона — *втор*-бутиламин — анилин

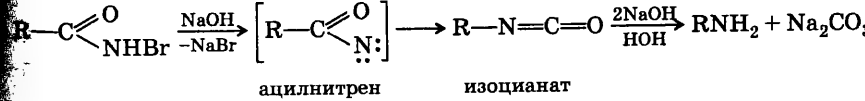
Нагревание амидов кислот с щелочными растворами бромноватистых солей (*перегруппировка Гофмана*). При этой реакции происходит перегруппировка, в результате которой аминогруппа непосредственно связывается с радикалом. Конечный результат ее можно выразить уравнением

$$R{-}CO{-}NH_2 + 2NaOH + NaOBr \longrightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + NaBr + H_2O$$

Механизм реакции Гофмана включает на первой стадии катализируемое щелочью бромирование амида по атому азота:

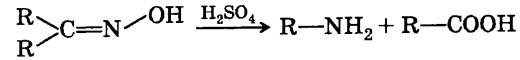


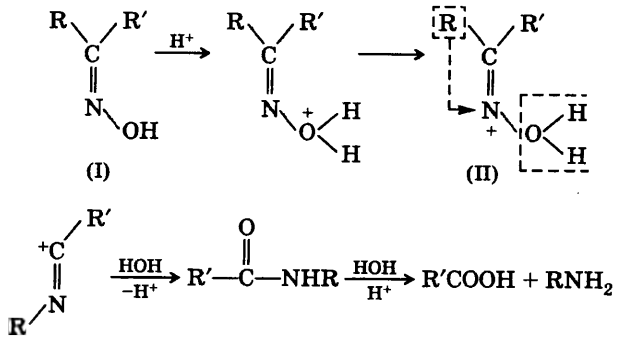
Далее под действием щелочи бромамид образует неустойчивый (так как он имеет у атома азота только секстет электронов) ацилнитрен, который тут же перегруппировывается в изоцианат, гидролизующийся в первичный амин:



ацилнитрен — изоцианат

Перегруппировка Бекмана. При действии кислых агентов (PCl_5, H_2SO_4, $POCl_3$ и др.) на оксимы кетонов наблюдается так называемая перегруппировка Бекмана — превращение оксимов в амиды, которая может быть использована в ряде случаев для получения аминов:





Фактически одновременно с отщеплением воды идет миграция радикала R (вместе с электронной парой связи), расположенного со стороны, противоположной уходящей молекуле воды[1].

Образующийся карбкатион стабилизируется присоединением молекулы воды, давая амид, который после гидролиза превращается в первичный амин.

Амины в заметных количествах образуются при гниении органических остатков, содержащих белковые вещества (декарбоксилирование аминокислот, см. с. 493).

3. Физические свойства аминов

Метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, средние члены ряда аминов — жидкости, высшие — твердые тела. С увеличением молекулярной массы аминов увеличивается их плотность, повышается температура кипения и уменьшается растворимость в воде. Высшие амины в воде нерастворимы. Низшие амины имеют неприятный запах, несколько напоминающий запах аммиака. Высшие амины или не имеют запаха, или обладают очень слабым запахом.

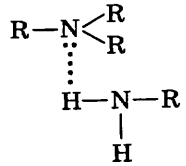
В табл. 29 приведены характеристики некоторых аминов. Молекулы аминов ассоциированы в результате образования

[1] Для оксимов существует *син-анти*-изомерия, аналогичная *цис-транс*-изомерии алкенов. Положения R и OH в изображенном выше оксиме (I) являются *анти-*, а R′ и OH — *син-*. Хотя энергия перехода *син-анти-* (около 84 кДж/моль) значительно меньше, чем *цис-транс-*, все же в ряде случаев *син-* и *анти*-изомеры оксимов могут быть выделены как индивидуальные вещества.

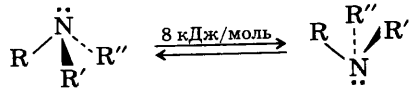
тиламин	CH_3NH_2	−92	−7	—	—	10,6
иметиламин	$(CH_3)_2NH$	−96	7	—	—	10,8
риметиламин	$(CH_3)_3N$	−124	4	—	—	9,8
тиламин	$C_2H_5NH_2$	−81	17	—	—	10,6
иэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	−51	56	0,7054	1,3867	10,9
риэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	−115	90	0,7242	1,4006	10,8
ексиламин	$C_6H_{11}NH_2$	−19	133	—	—	10,7
тилендиамин	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	8,5	116,5	0,8929	1,4560	10,0 (pK_a^1)
ексаметилендиамин	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	42	204,5	—	—	10,9 (pK_a^1)
2-Аминоэтанол	$H_2NCH_2CH_2OH$	—	171	1,022	1,4539	9,5
Этиленимин	$H_2C—CH_2$ NH	—	55	0,8331	—	8,1
Анилин	$C_6H_5NH_2$	−6	184	1,0248	1,5863	4,6

[1] pK_a сопряженной кислоты RNH_3^+.

водородных связей, но меньше, чем это наблюдается у спиртов:



У третичного триэтиламина, неспособного к ассоциации, температура кипения значительно ниже (90 °C), чем у изомерного первичного гексиламина (133 °C). Пространственная модель аминогруппы представляет собой уплощенную пирамиду, в которой легко происходит инверсия (выворачивание), именно поэтому у простейших аминов отсутствует оптическая изомерия (см. гл. 20):



При протонизации и образовании солей строение молекулы амина становится близким к тетраэдрическому.

$$RNH_2 + H^+ \rightleftarrows R\overset{+}{N}H_3$$
$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

При растворении амина в воде часть протонов воды расходуется на образование катиона $R\overset{+}{N}H_3$; таким образом, в растворе появляется избыток гидроксид-ионов, и он имеет щелочные свойства, достаточные для окрашивания растворов лакмуса в синий цвет и фенолфталеина в малиновый. Основность аминов предельного ряда колеблется в очень небольших пределах и близка к основности аммиака (см. табл. 29).

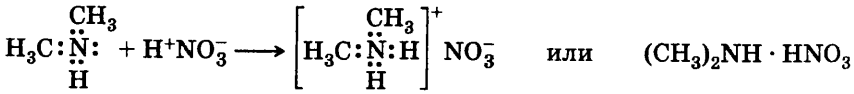
$+I$-Эффект метильных групп несколько повышает основность метил- и диметиламина. В случае триметиламина метильные группы уже затрудняют сольватацию образующегося катиона и уменьшают его стабилизацию, а следовательно, и основность (см. гл. 2, разд. 7).

4. Химические свойства аминов

Солеобразование. Амины с кислотами дают соли, которые под действием сильного основания вновь дают свободные амины:

$$R_2NH + HCl \longrightarrow R_2NH \cdot HCl \xrightarrow{NaOH} R_2NH + NaCl + HOH$$

Аналогично строению молекулы хлорида аммония можно представить и строение солей аминов:

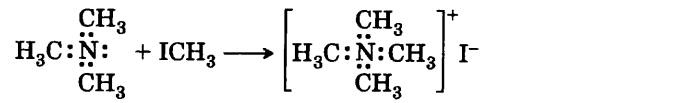


или $(CH_3)_2NH \cdot HNO_3$

Амины дают соли даже со слабой угольной кислотой:

$$RNH_2 + CO_2 + HOH \longrightarrow RNH_2 \cdot H_2CO_3$$

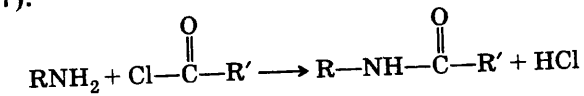
Присоединение алкилгалогенидов к третичным аминам идет по той же схеме



ренней сфере; кислотный остаток расположен во внешней
е.

Алкилирование аминов. При действии на амины алкилгенидов атомы водорода аминогруппы могут быть замещена радикалы. Реакция, по существу, рассмотрена в разделе олучение аминов».

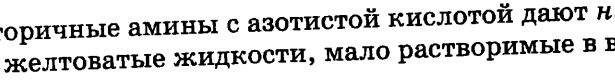
Ацилирование аминов. При действии на первичные и ричные амины некоторых производных органических кис- (галогенангидридов, ангидридов и др.) образуются амиды . гл. 17):



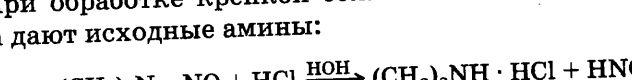
етичные амины в эту реакцию не вступают.

Действие на амины азотистой кислоты. Эта реакция еет важное аналитическое значение, так как позволяет разчать первичные, вторичные и третичные амины неароматического характера.

При действии азотистой кислоты на первичные амины роме ароматических аминов) выделяется свободный азот и бразуется чаще всего спирт:



Вторичные амины с азотистой кислотой дают *нитрозоамины* — желтоватые жидкости, мало растворимые в воде:



нитрозодиметиламин

При обработке крепкой соляной кислотой нитрозоамины снова дают исходные амины:

$$(CH_3)_2N{-}NO + HCl \xrightarrow{HOH} (CH_3)_2NH \cdot HCl + HNO_2$$

Третичные амины устойчивы к действию разбавленной азотистой кислоты на холоду (образуют соли азотистой кислоты), в более жестких условиях один из радикалов отщепляется и образуется нитрозоамин.

$(C_2H_5)_3N \longrightarrow (C_2H_5)_3N{\rightarrow}O$

В этих соединениях атомы азота и кислорода связаны семиполярной связью. Атомы азота «пиридинового» типа в гетероциклах (см. гл. 23) также способны к образованию N-оксидов.

5. Четвертичные аммониевые основания

При нагревании третичных аминов с алкилгалогенидами образуются соли четырехзамещенного аммония:

$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+I^-$$

тетраметиламмонийиодид

Эти соединения представляют собой, как правило, кристаллические вещества, растворимые в воде и хорошо диссоциированные в водном растворе. При действии на них щелочей уже не может отщепиться молекула RI с регенерацией третичного амина, а образуются растворы гидроксидов четвертичных аммониевых оснований. Обычно их получают, действуя гидроксидом серебра на иодистые соли четырехзамещенного аммония

$$[(CH_3)_4N]^+I^- + AgOH \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+OH^- + AgI\downarrow$$

или пропуская четвертичные аммониевые соли через колонку с сильным анионитом (ионообменная смола, см. гл. 27, разд. 14) в ОН-форме (например, «Дауэкс I»).

Эти гидроксиды столь же сильные щелочи, как NaOH и KOH. Гидроксид тетраметиламмония $[(CH_3)_4N]^+OH^-$ может быть получен в виде гигроскопичного твердого белого вещества, чрезвычайно сходного с едкими щелочами.

Для борьбы с преждевременным полеганием злаковых в последнее время стали широко применять хлорхолинхлорид (ССС), легко получаемый по реакции

$$(CH_3)_3N + ClCH_2CH_2Cl \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2Cl]Cl^-$$

1,2-дихлорэтан

Эта бесцветная четвертичная соль хорошо растворима в воде и мало токсична (LD_{50} = 640 мг/кг — см. гл. 28).

…ктерным запахом, имеют сильно щелочную реакцию, взаи…действуют с CO_2 воздуха. Диамины образуют устойчивые со… с двумя эквивалентами кислоты.

Этилендиамин (1,2-этандиамин) $H_2NCH_2CH_2NH_2$. Он …вляется простейшим диамином; может быть получен дейст…ием аммиака на этиленбромид:

$$BrCH_2CH_2Br + 2NH_3 \longrightarrow HBr \cdot H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot HBr$$

Тетраметилендиамин (1,4-бутандиамин), или пут…есцин, $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ и **пентаметилендиамин** (1,5-пентандиамин) $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, или када…ерин. Они были открыты в продуктах разложения белковых …еществ; образуются при декарбоксилировании диаминокис…от и названы *птомаинами* (от греч. *ptōma* — труп), их счита…и ранее «трупными ядами». В настоящее время выяснено, …то ядовитость гниющих белков вызвана не птомаинами, а при…утствием других веществ.

Путресцин и кадаверин образуются в результате жизнеде…тельности многих микроорганизмов (например, возбудителей …столбняка и холеры) и грибков; они встречаются в сыре, спо…рынье, мухоморе, пивных дрожжах.

Некоторые диамины применяются в качестве сырья для …получения полиамидных волокон и пластмасс. Так, из гекса…метилендиамина $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ получено …весьма ценное синтетическое волокно — *найлон* (США) или …*анид* (Россия) (см. гл. 27).

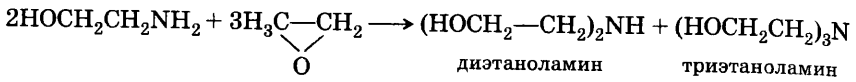
7. Аминоспирты

Аминоспирты — соединения со смешанными функциями, в молекуле которых содержатся амино- и оксигруппы.

2-Аминоэтанол (этаноламин) $HO—CH_2CH_2—NH_2$, или …коламин. Получают этаноламин действием аммиака на этилен…хлоргидрин (2-хлорэтанол):

$$HOCH_2CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow HOCH_2CH_2NH_2 + HCl$$

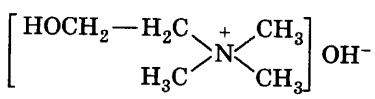
Этаноламин — густая маслянистая жидкость, смешивается с водой во всех отношениях, обладает сильными щелочными свойствами. В приведенных выше способах получения этаноламина наряду с моноэтаноламином получаются также диэтаноламин и триэтаноламин:



диэтаноламин триэтаноламин

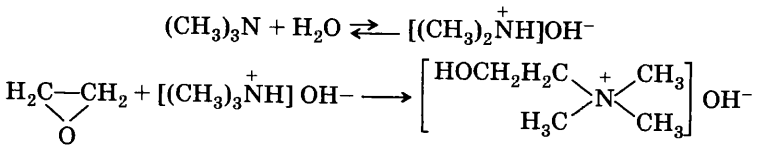
Этаноламины широко применяются в технике в качестве эмульгаторов и других поверхностно-активных веществ, а также в различных процессах газоочистки, в том числе для извлечения оксида углерода (IV) из топочных газов при производстве сухого льда (твердой двуокиси углерода).

Холин (гидроксид оксиэтилтриметиламмония). Он представляет собой четырехзамещенное аммониевое основание. В нем с атомом азота связаны три метильные и одна оксиэтильная группа:

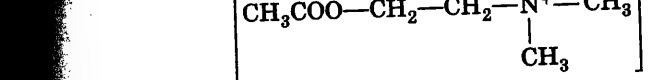


холин

Холин входит в состав *лецитинов* — жироподобных веществ, весьма распространенных в животных и растительных организмах, и может быть выделен из них (см. гл. 18). Синтетический холин получают обработкой концентрированного раствора триметиламина этиленоксидом при обычной температуре:



Холин представляет собой кристаллическую, весьма гигроскопичную, легко расплывающуюся на воздухе массу. Он обладает сильными щелочными свойствами и с кислотами легко образует соли.

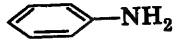


Ацетилхолин играет крайне важную биохимическую роль, так как является медиатором (посредником), передающим возбуждение от нервных рецепторов к мышцам.

8. Ароматические амины

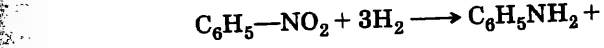
Ароматическими аминами называют амины, в которых аминогруппа связана непосредственно с ароматическим ядром.

Способы получения и свойства. Простейшим ароматическим амином является фениламин, называемый *анилином*:



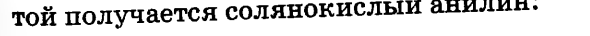
анилин

Основным методом получения большинства первичных ароматических аминов является реакция, открытая Н. Н. Зининым, впервые получившим синтетический анилин восстановлением нитробензола:

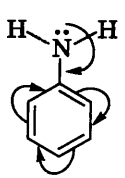


В качестве восстановителя Зинин применял раствор сульфида аммония. В настоящее время восстановление нитросоединений проводят обычно металлами (Fe, Sn, Zn) в кислой среде или каталитически водородом.

Ароматические амины в отличие от аминов жирного ряда представляют собой слабые основания (см. табл. 29), водный раствор ароматических аминов не изменяет окраску лакмуса и фенолфталеина, хотя с сильными кислотами эти амины образуют соли. Так, при взаимодействии анилина с соляной кислотой получается солянокислый анилин:



Более слабая угольная кислота не образует солей с анилином.



Это «стягивание» электронной пары, понижая электронную плотность на атоме азота, повышает ее в *орто-* и *пара*-положениях ядра, облегчая реакции электрофильного замещения.

Анилин, как и амины предельного ряда, можно ацилировать и алкилировать:

а) $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3COOH$

ангидрид уксусной кислоты — ацетанилид

б) $C_6H_5NH_2 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 \xrightarrow{CH_3I} C_6H_5N(CH_3)_2$

метиланилин — диметиланилин

Алкилирование анилина в производственных условиях проводят спиртами при высоких температурах, как и в случае предельных аминов. При алкилировании, как правило, образуются смеси вторичных и третичных аминов.

При действии азотистой кислоты в кислых растворах на холоду на анилин и другие ароматические первичные амины образуются не фенолы по аналогии с действием азотистой кислоты на первичные предельные амины, а так называемые *соли диазония*:

$$C_6H_5{-}NH_2 \cdot HCl + H{-}O{-}N{=}O \longrightarrow [C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + 2H_2O$$

Эти солеобразные и довольно реакционноспособные соединения широко применяются в химии красителей.

ии:

$$[C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + H{-}C_6H_4{-}OH \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH + HCl$$

$$[C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + H{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + HCl$$

2. Замена диазогруппы на гидроксил. При нагревании водных растворов солей диазония происходит их распад с выделением азота и образованием фенолов:

$$[C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + HOH \xrightarrow{t} C_6H_5{-}OH + N_2 + HCl$$

3. При проведении последней реакции в присутствии иодида калия образуется иодбензол:

$$[C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + KI \longrightarrow C_6H_5I + KCl + N_2$$

В случае же применения цианида калия в присутствии $Cu_2(CN)_2$ образуется бензонитрил:

$$[C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + KCN \xrightarrow[HOH;\ t]{Cu_2(CN)_2} C_6H_5CN + N_2 + KCl$$

Некоторые азосоединения проявляют ярко выраженную биологическую активность. Так, в качестве системного фунгицида начал применяться «Проидин»:

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}SO_3Na$$

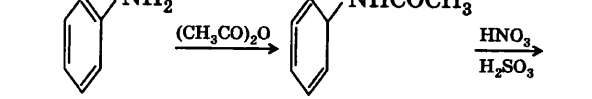
4. Реакции солей диазония в слабощелочных средах с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (например, эфирами β-кетокислот, см. гл. 19, разд. 3), приводят к образованию фенилазопроизводных, которые используются как промежуточные соединения для синтеза разнообразных аминопроизводных, например

$$PhN_2Cl + HC(COR)(R')(COOR) \longrightarrow Ph{-}N{=}N{-}C(COR)(R')(COOR) \xrightarrow[H^+]{+HOH}$$

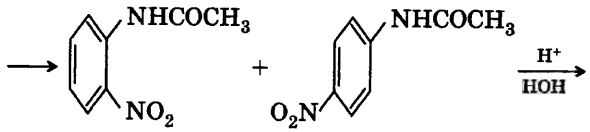
$$\longrightarrow Ph{-}NH{-}N{=}C(R')(COOH) \xrightarrow[Ni]{H_2} PhNH_2 + R'{-}CH(NH_2){-}COOH$$

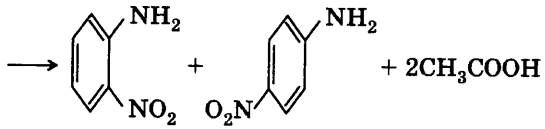
Реакции замещения ароматических аминов в ядре.

Аминогруппа настолько сильно активирует ядро, что в обычных условиях сильные электрофильные агенты (HNO_3, H_2SO_4



ацетанилид





о-нитроанилин *п*-нитроанилин

Введение сильных электроноакцепторных заместителей в ядро анилина еще сильнее понижает его основность; так, pK_a сопряженной *п*-нитроанилину кислоты $O_2NC_6H_5\overset{+}{N}H_3$ равен только 1,02.

9. Методы идентификации аминов

Алифатические амины, обладающие высокой основностью ($pK_a > 9$), дают малиновое окрашивание с фенолфталеином. Практически все соединения, содержащие аминогруппу, дают пикраты с пикриновой кислотой; в тех случаях, когда пикрат хорошо растворим и не выпадает в виде осадка, цвет раствора из слабо-желтого становится значительно более интенсивным. Большинство аминов образует кристаллические соли (гидрохлориды) при пропускании хлороводорода через их эфирные растворы.

Характерной качественной реакцией на первичные алифатические амины является их реакция с хлороформом в присутствии спиртовой щелочи. При этом образуются *изонитрилы*, обладающие крайне неприятным запахом:

$$RNH_2 + CHCl_3 \xrightarrow{OH^-} 3HCl + R{-}N{\equiv}C$$

Для ИК-спектров первичных и вторичных аминов характерна слабая полоса поглощения в области 3500—3300 $см^{-1}$, относящаяся к ν_{N-H}. Причем у первичных аминов в этой области имеются две полосы, тогда

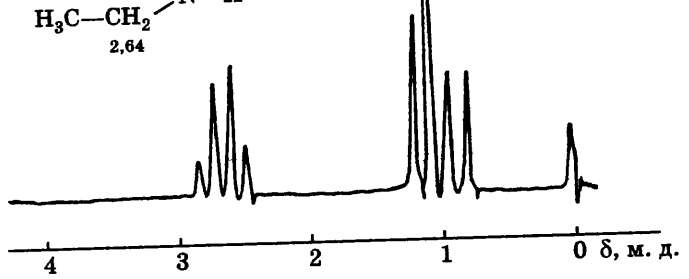


Рис. 69. ПМР-спектр диэтиламина (J = 7 Гц)

ак у вторичных — одна. Водородная связь сдвигает полосу поглощения мина в сторону низких частот. Поглощение, обусловленное ν_{N-H}, хорошо проявляется только для ароматических аминов и лежит в области 300 $см^{-1}$.

Простые насыщенные амины в УФ-области поглощают в коротковолновой области (~ 230 нм), и УФ-спектры редко используются для идентификации. Поглощение обусловлено $n{-}\sigma^*$-переходами, соответствующими возбуждению электрона неподеленной пары азота.

В ПМР-спектре диэтиламина (рис. 69) видны сигналы, типичные для фрагментов CH_3CH_2—: триплет группы CH_3 в области 1,12 м. д. (интенсивность 6 протонов) и квадруплет CH_2-группы в области 2,64 м. д. (интенсивность 4 протона). В обоих случаях J = 7 Гц. Аминогруппа сдвигает протоны соседних групп CH_3, CH_2 и CH в слабое поле меньше, чем атом кислорода или галогена. Протоны групп NH_2 или NH, как и протоны ОН-групп, проявляются в разных областях спектра в зависимости от растворителя, температуры и концентрации.

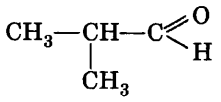
Хиноны

К классу оксосоединений относятся органические вещества, содержащие группу $>C{=}O$, называемую карбонильной группой или карбонилом, причем две валентности атома углерода карбонила могут быть заняты алкильными радикалами R—C(=O)—R′ — кетоны или алкильным радикалом и атомом водорода R—C(=O)—H — альдегиды. Кетоны и альдегиды называют также карбонильными соединениями.

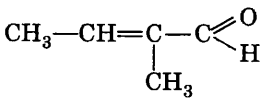
Реакции альдегидов и кетонов весьма похожи, что и позволяет рассматривать их в общем классе оксосоединений. Общая формула гомологического ряда предельных алифатических альдегидов и кетонов одинакова: $C_nH_{2n}O$.

1. Номенклатура

Тривиальные названия альдегидов очень распространены, они связаны с тривиальными наименованиями кислот с тем же углеродным скелетом, в которые альдегиды легко переходят при окислении: муравьиный альдегид (формальдегид), уксусный альдегид (ацетальдегид), пропионовый, масляный, валериановый и т. д. По номенклатуре ИЮПАК наличие альдегидной группы обозначается суффиксом *-ал* (*-аль*):



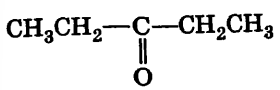
2-метилпропаналь



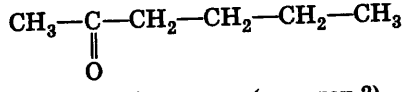
2-метил-2-бутеналь

2-формилбутандиовая кислота

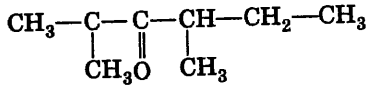
Названия простых кетонов обычно составляются из названий радикалов, связанных с карбонильной группой, и слова *кетон*:



диэтилкетон (пентанон-3)

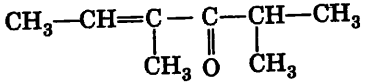


метилбутилкетон (гексанон-2)



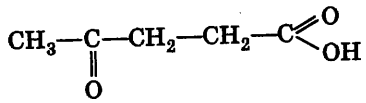
изопропил-*втор*-бутилкетон (2,4-диметилгексанон-3)

Для названий более сложных кетонов используют суффикс *-он* (ИЮПАК):



2,4-диметилгексен-4-он-3

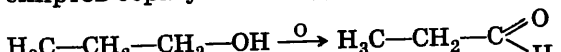
При наличии более старшей группы кетонная группа обозначается префиксом *оксо-*:



4-оксопентановая кислота

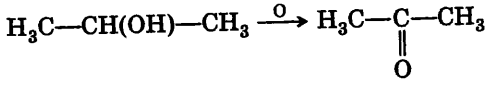
2. Методы получения

Дегидрирование и окисление спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны:



(а)

пропиловый спирт — пропионовый альдегид



(б)

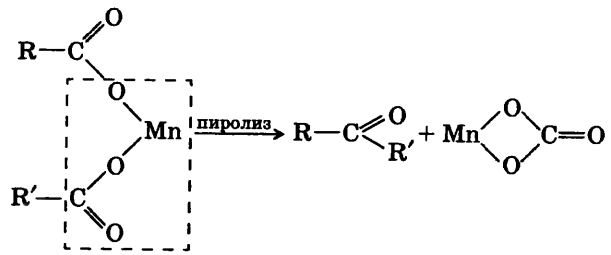
изопропиловый спирт — ацетон

ричные процессы.

При каталитическом действии меди и высоких температурах переход от спиртов к альдегидам и кетонам можно проводить и в отсутствие кислорода (дегидрирование):

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[250\ ^\circ C]{Cu} R{-}C(=O){-}H + H_2$$

Получение из кислот. При пиролизе солей карбоновых кислот с двухвалентными металлами (Ba, Ca, Mn, Th) образуются оксосоединения и карбонат металла:



В зависимости от строения соли можно получить симметричные кетоны (если R = R′) или несимметричные (R ≠ R′). Если одна из кислот — муравьиная кислота (R′=H), то образуются альдегиды.

При получении несимметричных кетонов из смеси RCOOH и R′COOH образуется, естественно, три кетона: RCOR, R′COR′ и RCOR′.

В настоящее время этот метод усовершенствован: смесь кислот пропускают над катализатором, содержащим, например, ThO; при высокой температуре образуется соль, затем идет пиролиз, а карбонат тория снова разлагается до ThO и CO_2.

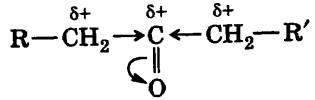
Получение кетонов. Кетоны получают из алкилацетиленов при гидратации, проходящей по правилу Марковникова:

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{HOH} \left[R{-}C(OH){=}CH_2\right] \longrightarrow R{-}C(=O){-}CH_3$$

$$R{-}C(=O){-}Cl \xrightarrow[[Pd]]{H_2} R{-}C(=O){-}H + HCl$$

3. Физические свойства

В молекуле любого альдегида или кетона в связи с большой электроотрицательностью атома кислорода по сравнению углеродным атомом подвижные электроны π-связи в группе C=O сдвинуты в сторону атома кислорода. Этот сдвиг вызывает появление избыточной электронной плотности на атоме кислорода (δ−) и соответственное уменьшение электронной плотности на карбонильном атоме углерода (δ+), что вызывает в свою очередь смещение σ-электронов соседних углерод-углеродных связей:

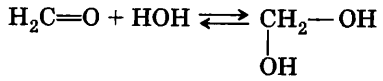


Таким образом, альдегиды и кетоны — полярные вещества дипольные моменты их около $8 \cdot 10^{-30}$ Кл · м или 2,5D) с избыточной электронной плотностью на атоме кислорода. Практически все химические реакции оксосоединений обусловлены таким распределением электронной плотности в молекуле.

Двойная связь C=O является одновременно и более реакционноспособной и более прочной, чем связь C=C. Так, энергия связи C=O равна 750 кДж/моль, что заметно больше, чем удвоенная энергия связи C—O, равная 360 · 2 = 720 кДж/моль. В ряду связей C=C и C—C обратное соотношение. Энергия связи C=C (612 кДж/моль) заметно меньше, чем удвоенная энергия связи C—C (339 · 2 = 678 кДж/моль). Повышенная реакционная способность связи C=O по сравнению с C=C определяется различием в электроотрицательности атомов O и C. Величина дипольного момента около 2,5D говорит о том, что вклад резонансной биполярной формы

$$>C{=}O \longleftrightarrow >\overset{+}{C}{-}O^-$$

формальдегиду (обратимая реакция):



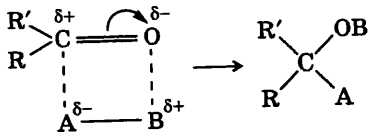
Так как в молекулах альдегидов и кетонов в отличие от спиртов нет подвижных атомов водорода, их молекулы не ассоциированы и температуры кипения их значительно ниже, чем соответствующих спиртов (табл. 30). В целом температура кипения кетонов немного выше, чем изомерных им альдегидов. Разветвление цепи вызывает закономерное понижение температуры кипения. Низшие члены ряда — ацетон, формальдегид, ацетальдегид — растворимы в воде, высшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в большинстве обычных органических растворителей (спирты, эфир и т. п.). Низшие альдегиды имеют резкий запах, у альдегидов с C_3—C_6 весьма неприятный запах, высшие альдегиды обладают цветочными запахами и даже применяются в парфюмерии.

Таблица 30. **Физические свойства альдегидов и кетонов**

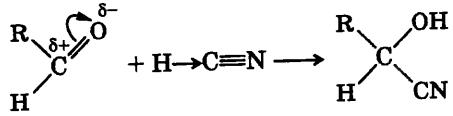
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Формальдегид	$H_2C{=}O$	−92	−21	—	—
Ацетальдегид	CH_3CHO	−122	21	0,7812	1,3312
Пропионовый альдегид	CH_3CH_2CHO	−81	49	0,8068	1,3636
Масляный альдегид	$CH_3(CH_2)_2CHO$	−99	76	0,8174	1,3843
Изомасляный альдегид	$(CH_3)_2CHCHO$	−66	62	0,7942	1,3730
Валериановый альдегид	$CH_3(CH_2)_3CHO$	−92	103	0,8096	1,3944
Акролеин (пропеналь)	$CH_2{=}CHCHO$	−87	52	0,8410	1,3998
Бензальдегид	C_6H_5CHO	−26	180	1,0484	1,5456
Ацетон (диметилкетон)	CH_3COCH_3	−95	56	0,7921	1,3636
Метилэтилкетон	$CH_3COC_2H_5$	−86	80	0,8054	1,3814
Метилпропилкетон	$CH_3COC_3H_7$	−78	102	0,8094	1,3895
Диэтилкетон	$C_2H_5COC_2H_5$	−42	103	0,8159	1,3885
Окись мезитила (4-метилпентен-4-он-2)	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	−59	129	0,8580	1,4440
Бензофенон (дифенилкетон)	$C_6H_5COC_6H_5$	49	306	—	—
Ацетофенон (метилфенилкетон)	$C_6H_5COCH_3$	20	202	1,0256	1,5342

па.

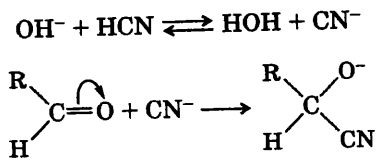
Реакции присоединения. Реакции присоединения к льдегидам и кетонам обусловлены тем, что двойная связь ежду атомами кислорода и углерода в карбонильной группе ильно поляризована и легко переходит в простую связь при ействии полярных агентов:



1. Альдегиды и кетоны присоединяют синильную кислоту присутствии следов щелочей с образованием *оксинитрилов* (циангидринов):

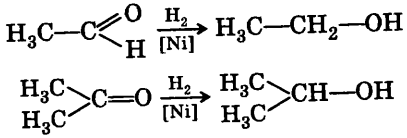


Роль щелочи заключается в том, что она повышает концентрацию ионов CN^-, которые и атакуют атом углерода карбонильной группы:

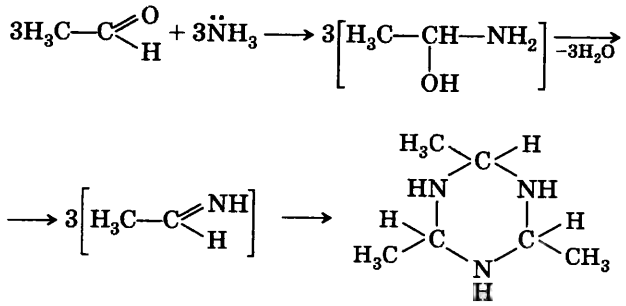


Оксинитрилы легко могут быть превращены в α-оксикислоты и α-аминокислоты (см. гл. 19 и 22).

2. Альдегиды и кетоны способны присоединять водород (восстанавливаться) по двойной связи, альдегиды дают при этом первичные спирты, кетоны — вторичные:

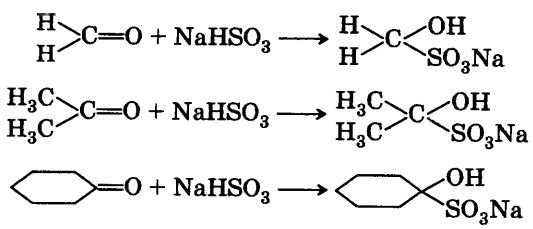


3. С аммиаком альдегиды образуют кристаллические соединения — *альдегидаммиаки*:



При действии разбавленных кислот альдегидаммиаки дают исходные альдегиды и аммониевые соли. Кетоны с аммиаком в более жестких условиях дают продукты сложных превращений.

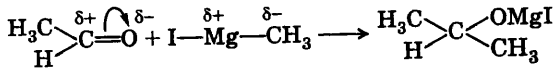
4. Альдегиды, кетоны алициклического ряда — циклогексанон, циклопентанон и те из кетонов, которые содержат метильную группу, связанную с карбонилом, т. е. группу $H_3C-C(=O)-$, способны присоединять гидросульфит (бисульфит) натрия $NaHSO_3$. В результате получаются так называемые гидросульфитные (бисульфитные) производные. В этих соединениях углерод непосредственно связан с серой. Реакцию проводят, взбалтывая альдегид или кетон с возможно более концентрированным раствором $NaHSO_3$:



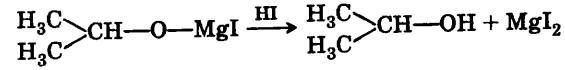
циклогексанон

Гидросульфитные соединения — кристаллические вещества, расщепляющиеся при нагревании с раствором соды или

5. Альдегиды и кетоны способны присоединять магнийорганические соединения. Так, при прибавлении уксусного альдегида к эфирному раствору метилмагнийиодида выделяется осадок продукта присоединения:

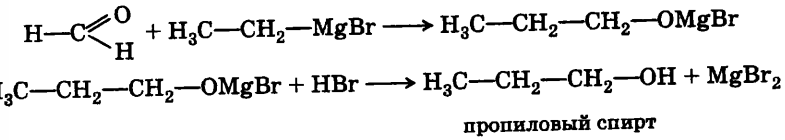


Как видно из уравнения, радикал магнийорганического соединения присоединяется к атому углерода, а остальная часть молекулы — к атому кислорода. Продукт реакции присоединения представляет собой алкоголят. При разложении его водным раствором кислоты получается изопропиловый спирт:



Эта реакция позволяет, исходя из альдегида, получить вторичный спирт с большим числом атомов углерода в молекуле.

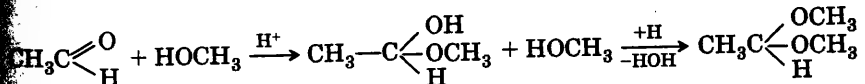
Если взять муравьиный альдегид, в результате реакции образуется первичный спирт:



пропиловый спирт

Аналогично идут реакции с кетонами с образованием третичных спиртов.

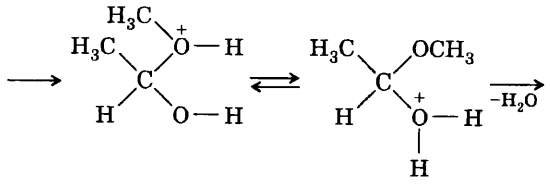
6. В присутствии каталитических количеств безводных сильных кислот к альдегидам легко присоединяются спирты с образованием ацеталей:

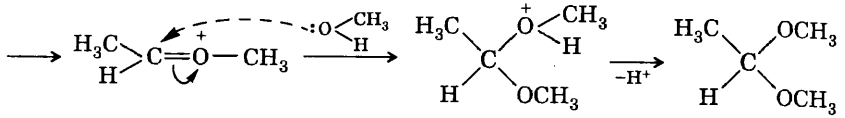


полуацеталь

диметилацеталь ацетальдегида

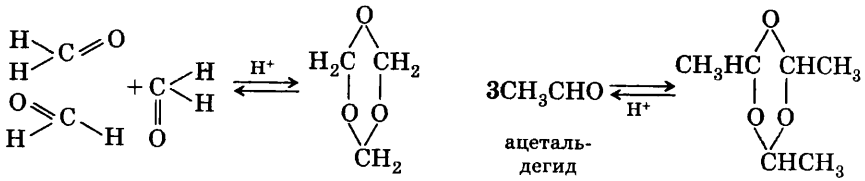
В отдельных случаях могут быть выделены и полуацетали.





С кетонами реакция проходит труднее и в присутствии кислот Льюиса.

7. Альдегиды иногда самопроизвольно или под действием следов кислот могут тримеризоваться с образованием шестичленных гетероциклов с чередующимися атомами углерода и кислорода:



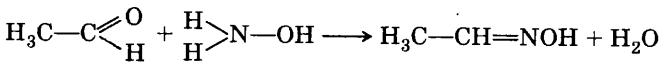
формальдегид — триоксиметилен

ацетальдегид — паральдегид

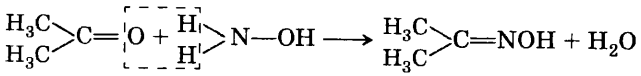
Из образовавшихся триоксанов при нагревании со следами сильных кислот снова легко получаются альдегиды.

Реакция замещения карбонильного кислорода. Из реакций замещения рассмотрим те, в результате которых происходит замещение атома кислорода карбонильной группы.

1. С гидроксиламином (NH_2—OH) альдегиды и кетоны дают *оксимы*:

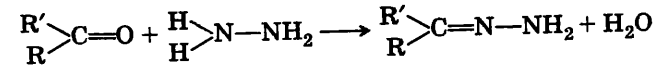


оксим уксусного альдегида



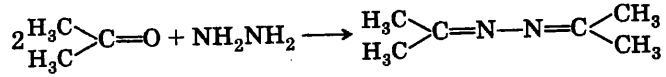
оксим ацетона

гидразон альдегида



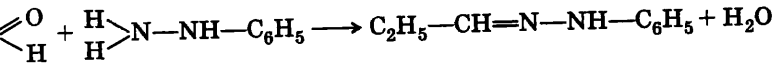
гидразон кетона

ли, при других молярных соотношениях, *азины*:

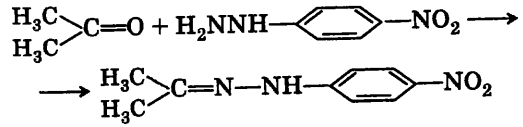


азин ацетона

3. Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с фенилгидразином или его производными, образуют *фенилгидразоны*:

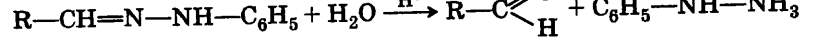


фенилгидразон пропионового альдегида



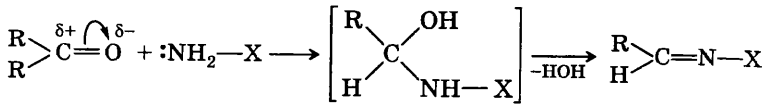
п-нитрофенилгидразон ацетона

Оксимы, гидразоны и фенилгидразоны гидролизуются водными растворами кислот с образованием исходных соединений. Например:

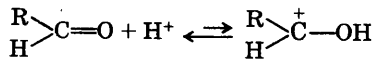


Оксимы и фенилгидразоны — большей частью кристаллические вещества с характерными температурами плавления. Реакцией их образования пользуются для идентификации того или иного альдегида или кетона или для того, чтобы выделить альдегиды и кетоны из смеси с веществами других классов. Часто для этих целей используют и семикарбазид:

Первой стадией этих процессов образования производных альдегидов или кетонов является нуклеофильное присоединение по двойной связи. Образующийся нестойкий продукт присоединения затем стабилизируется за счет отщепления воды:

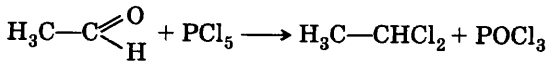


Слабокислые среды хорошо катализируют процесс, увеличивая поляризацию группы C=O:

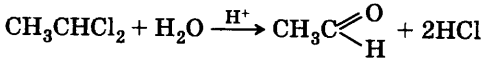


В сильнокислых средах происходит протонирование аминогруппы, концентрация нуклеофила падает и реакция идет плохо.

4. При действии пентахлорида или пентабромида фосфора атом кислорода в молекуле альдегида или кетона замещается двумя атомами галогена:

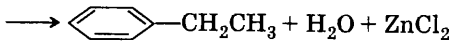


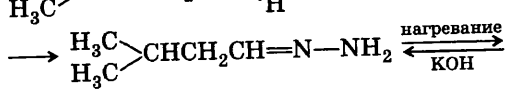
Таким образом, получаются геминальные галогенопроизводные углеводородов с двумя атомами галогена при одном атоме углерода. Такие дигалогенопроизводные, реагируя с водой в присутствии кислот, способны опять давать исходные альдегиды или кетоны:



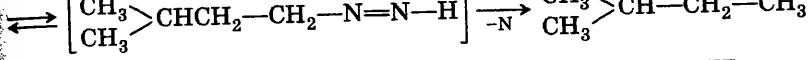
5. К реакциям замещения кислорода относится и восстановление карбонильных соединений до углеводородов. Оно осуществляется или по Клемменсену (главным образом для ароматических кетонов) водородом в момент выделения при действии HCl на амальгамированный Zn

ацетофенон



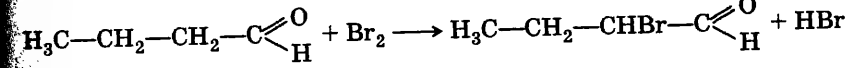


гидразон изовалерианового альдегида

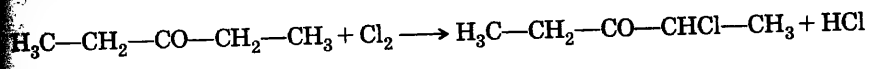


изопентан

Реакции с участием водородного атома в α-положении к карбонильной группе. 1. Сильно поляризованная карбонильная группа в альдегидах и кетонах оказывает очень большое влияние на водородные атомы, находящиеся у соседнего с карбонильной группой атома углерода; в результате понижения электронной плотности (δ+) на этом углеродном атоме они приобретают повышенную реакционную способность. Так, эти атомы легко замещаются при действии хлора или брома:

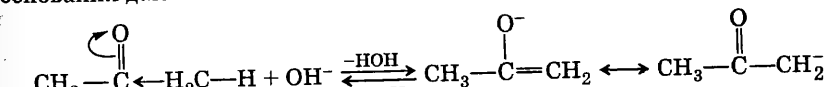


масляный альдегид — α-броммасляный альдегид

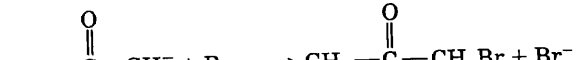


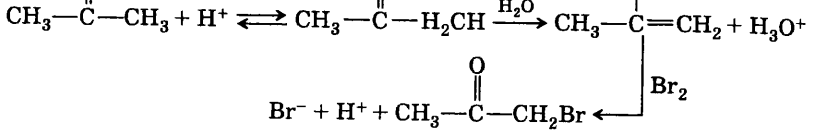
пентанон-3 — 2-хлорпентанон-3

Реально процесс происходит через стадию енолизации карбонильного соединения. За счет поляризации C=O-связи α-водородные атомы проявляют слабокислотные свойства и под каталитическим действием основания дают енолят анион:



Далее енолят-анион быстро присоединяет катион брома (электрофильная атака):

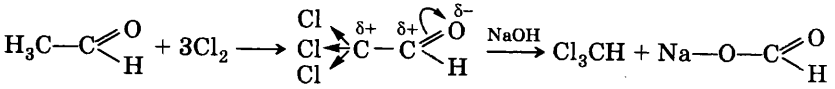




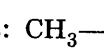
(см. гл. 19, разд. 4).

Атомы галогена, находящиеся в α-положении к карбонильной группе, также очень реакционноспособны. Такие α-галогензамещенные альдегидов и кетонов — сильные *лакриматоры* (от лат. *lacrima* — слеза), так как их пары вызывают раздражение слизистых оболочек носа и глаз.

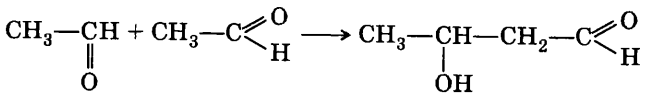
Весьма интересны реакции галогенирования ацетальдегида или метилкетонов с избытком галогена в щелочной среде. Первой стадией процесса является полное галогенирование α-метильной группы с образованием хлораля (в случае хлора). При этом связь углерод — углерод оказывается очень сильно поляризованной и легко разрывается под действием щелочи:



хлораль хлороформ муравьинокислый натрий

Эта реакция используется для синтеза *галоформов* (хлороформ, бромоформ, иодоформ) и для определения присутствия фрагментов:  или в органических молекулах.

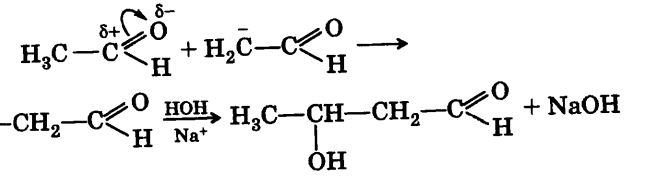
2. Большое значение имеют *реакции конденсации*, происходящие с кетонами и особенно альдегидами в щелочных или кислых растворах. Так, уксусный альдегид при действии на холоду слабых растворов щелочей превращается в *альдоль*:



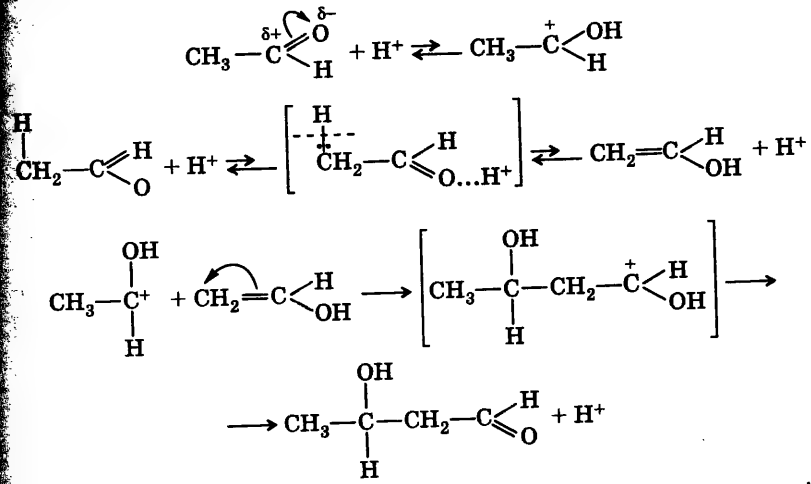
альдоль (3-оксибутаналь)

карбанион

Последний присоединяется к двойной связи >C=O второй молекулы:

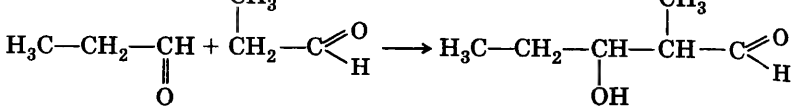


Реакция может катализироваться и кислотами. Роль протона состоит в том, что он присоединяется к молекуле карбонильного соединения, образуя карбкатион. Последний присоединяется ко второй енолизованной (также за счет действия протона) молекуле карбонильного соединения (см. также гл. 2, разд. 5):



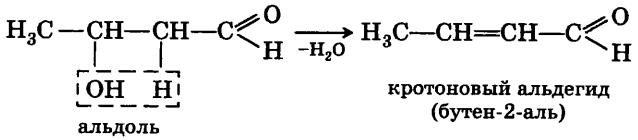
Продукт реакции — жидкость, смешивающаяся с водой и перегоняющаяся без разложения только при уменьшенном давлении. Как видно из формулы, это соединение содержит в молекуле как альдегидную группу, так и спиртовую (отсюда название *альд-оль*).

Аналогичные альдоли получаются и из гомологов уксусного альдегида. Такая реакция называется *альдольной конденсацией*. Необходимо заметить, что альдольная конденсация идет



2-метил-3-оксипентаналь

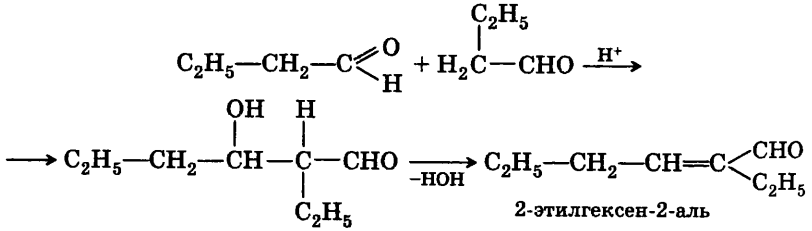
Альдоли — малоустойчивые соединения, они легко теряют элементы воды, образующейся в результате отщепления гидроксильной группы и оставшегося α-атома водорода с образованием α, β-непредельного карбонильного соединения:



альдоль

кротоновый альдегид
(бутен-2-аль)

Конденсация альдегидов, протекающая с отщеплением воды, называется *кротоновой*. Она легко идет и с гомологами уксусного альдегида, имеющими свободную метиленовую группу $>CH_2$ в α-положении к карбонилу. Так, с масляным альдегидом протекает следующая реакция:

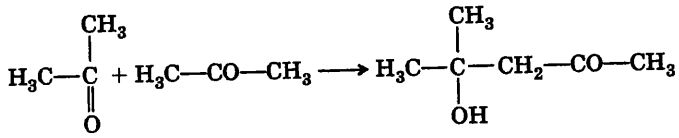


2-этилгексен-2-аль

При действии на альдегиды крепких щелочей процесс конденсации проходит очень энергично и приводит к образованию смолообразных продуктов — смеси высокомолекулярных соединений. Это объясняется тем, что при образовании как альдоля, так и кротонового альдегида сохраняются альдегидные группы, которые далее могут вступать во взаимодействие друг с другом и с молекулами исходных альдегидов по типу альдольной и кротоновой конденсации. С кетонами такие процессы проходят с трудом.

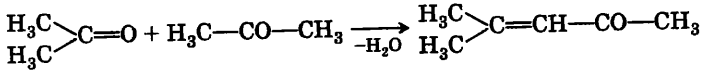
Реакциями *конденсации* принято называть также реакции, которые приводят к образованию новых углерод-углерод-

Аналогично альдегидам, кетоны
дольной и кротоновой конденсации. Так, например, ацетон при дей-
гидроксида бария уплотняется по типу альдольной конденсации,
так называемый диацетоновый спирт:



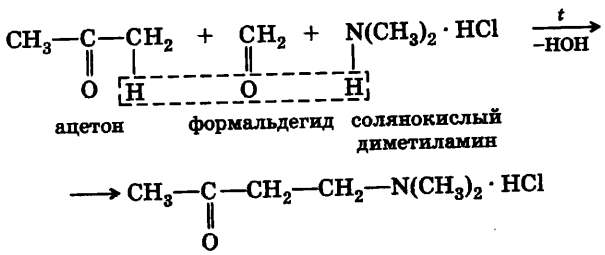
диацетоновый спирт
(4-метил-4-оксипентанон-2)

Под действием щелочей реакция протекает по типу кротоновой консации и приводит к образованию окиси мезитила:



окись мезитила
(4-метилпентен-3-он-2)

3. Кетоны, а также альдегиды, имеющие подвижный α-атом водоро конденсируются в присутствии формальдегида с солями вторичных инов с образованием β-аминокетонов (*реакция Манниха*):

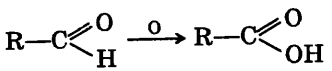


ацетон формальдегид солянокислый диметиламин

солянокислый 4-диметиламинобутанон-2

Реакция проходит в водном или спиртовом растворе.

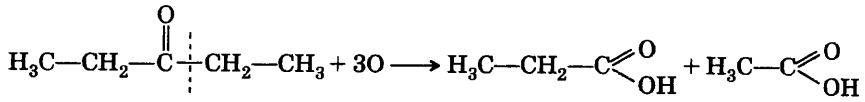
Окисление альдегидов и кетонов. Альдегиды легко кисляются до карбоновых кислот с тем же углеродным скелетом. Они могут окисляться даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор гидроксида серебра:



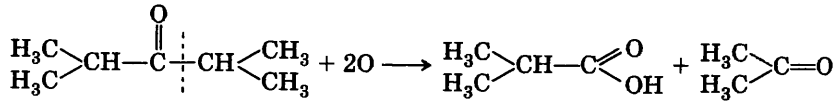
$AgNO_3 \longrightarrow AgOH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+OH^-$

$[Ag(NH_3)_2]^+OH^- + R-C(=O)-H \xrightarrow{OH^-} R-COONH_4 + NH_4OH + Ag$

Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни слабыми окислителями, не восстанавливают аммиачный раствор гидроксида серебра. Они окисляются лишь под действием более сильных окислителей, например перманганата калия, причем окисление происходит иначе, чем окисление альдегидов. При окислении молекула кетона расщепляется с образованием молекул кислот или кислоты и кетона с меньшим числом углеродных атомов, чем первоначальный. Разрыв цепи углеродных атомов происходит рядом с карбонильным атомом углерода:

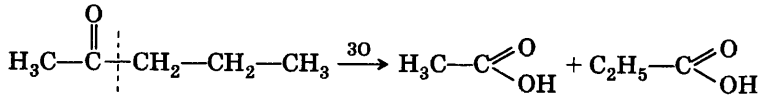


диэтилкетон — пропионовая кислота — уксусная кислота

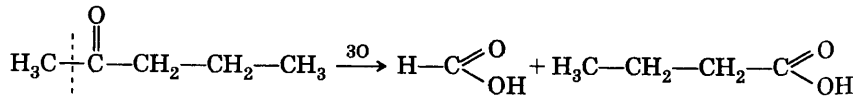


диизопропилкетон — изомасляная кислота — ацетон

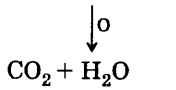
Если в молекуле кетона содержится два различных радикала, то распад молекулы при окислении может идти по двум возможным направлениям, например:



метилпропилкетон — уксусная кислота — пропионовая кислота



метилпропилкетон — муравьиная кислота — масляная кислота



ды, так и кетоны могут присоединять водород, синильную оту, магнийорганические соединения, гидросульфит нат- (хотя и не все).

С гидроксиламином и фенилгидразином альдегиды и ке- ы реагируют с образованием оксимов и фенилгидразонов; действии пентахлорида фосфора атом кислорода в мо- улах альдегидов и кетонов замещается двумя атомами ра.

Однако между альдегидами и кетонами имеются и суще- нные различия. Так, в отличие от альдегидов кетоны не ашивают бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты, ягких условиях не конденсируются под действием щело- , за редкими исключениями, и дают со спиртами ацетали ько в присутствии кислот Льюиса. Из кетонов с гидросуль- том натрия реагируют только те, которые содержат одну ме- льную группу в непосредственном соседстве с карбонилом и циклические кетоны.

Окисляются кетоны труднее, чем альдегиды, причем при окислении происходит разрушение молекулы, труднее для тонов протекают и реакции конденсации.

5. Отдельные представители альдегидов и кетонов

Муравьиный альдегид (формальдегид) $H-C(=O)-H$. Газооб- зное вещество с резким запахом, 30—40%-й раствор муравьиного аль- гида известен под названием *формалина*.

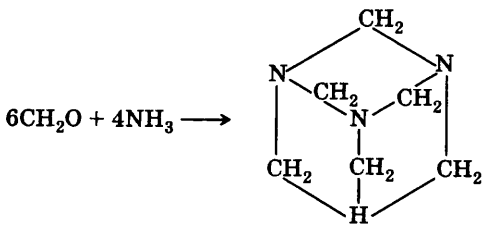
В промышленности формальдегид получают окислением метилового ирта кислородом воздуха, пропуская смесь паров спирта и воздуха над едным катализатором при высокой температуре.

По химическим свойствам муравьиный альдегид сильно отличается т других альдегидов. В то время как большинство альдегидов жирного ида конденсируется под действием щелочей, муравьиный альдегид со елочью дает метиловый спирт и муравьиную кислоту:

$H-C(=O)-H + H_2O + H-C(=O)-H \longrightarrow CH_3OH + HCOOH$

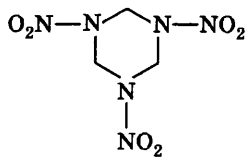
Конденсацией формальдегида с фенолом получают фенолоформальдегидные, а при конденсации с мочевиной карбамидные смолы. Изготовленные на их основе пластические массы были одними из первых синтетических материалов, получивших широкое распространение. С появлением поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена и других полимеров они утратили прежнее значение, но все еще продолжают производиться в больших количествах для изготовления различных предметов бытового и технического назначения и строительных материалов.

Весьма своеобразно проходит реакция формальдегида с аммиаком в водных растворах (А. М. Бутлеров):



уротропин
(гексаметилентетрамин)

При окислении его HNO_3 образуется циклонит (гексоген) — сильное взрывчатое вещество



циклонит

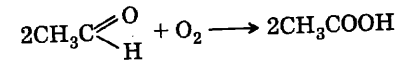
Комплекс уротропина с $CaCl_2$ — *кальцекс* — применяется в медицине.

Водный раствор муравьиного альдегида — формалин — ядовит и является сильным дезинфицирующим средством. Он применяется для дезинфекции помещений и для протравливания зерна (убивает споры головни). В формалине сохраняют анатомические препараты.

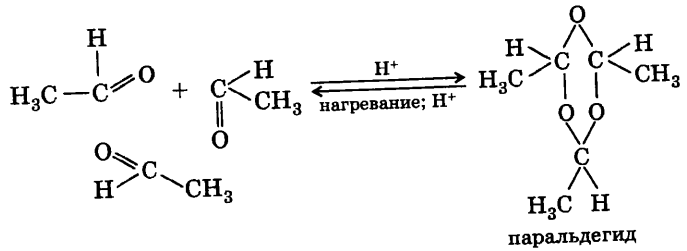
При длительном стоянии или выпаривании водных растворов формальдегида он полимеризуется, превращаясь в *параформ* $HOCH_2(OCH_2)_nOH$ —

[1] В общем виде реакция превращения альдегидов под действием алкоголятов в сложные эфиры называется *реакцией Тищенко*. В ароматическом ряду реакция превращения альдегидов в смесь спирта и кислоты под действием щелочей называется *реакцией Канниццаро*.

имер солей марганца, он легко
ую кислоту:

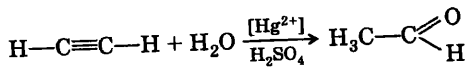


При действии даже очень малых количеств концентрированной сер- кислоты уксусный альдегид переходит в вещество, кипящее при °С. Это вещество называется *паральдегидом*. При нагревании паральида в присутствии следов кислот происходит обратный процесс:

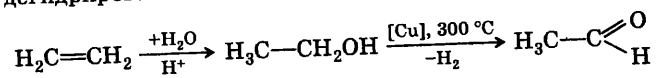


паральдегид

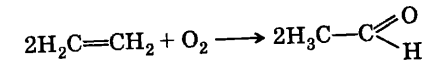
Существует несколько промышленных методов получения уксусного льдегида. В одном из них исходят из ацетилена (метод основан на реакции Кучерова):



В более новых методах исходным сырьем является этилен. Присоединением воды к этилену получают этиловый спирт, который затем подвергают дегидрированию:

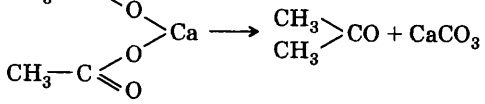


Разработан метод прямого окисления этилена в ацетальдегид кислородом или воздухом в жидкой фазе в присутствии медно-палладиевого катализатора:



Ацетон. Из кетонов наибольшее промышленное значение имеет ацетон (пропанон-2) $CH_3—CO—CH_3$.

Ацетон образуется при сухой перегонке древесины, но выделение его из продуктов перегонки затруднительно. Поэтому обычно уксусную кислоту, также получающуюся при сухой перегонке, переводят в ацетат

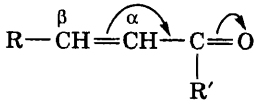


Раньше этот способ был практически единственным.

Ацетон можно получить непосредственно из уксусной кислоты, пропуская ее пары над нагретыми катализаторами (MnO, ThO), или окислением синтетического изопропилового спирта (см. также гл. 13, разд. 8).

6. Непредельные альдегиды и кетоны

Из соединений этого класса особый интерес представляют α, β-непредельные оксосоединения, содержащие систему сопряженных связей:

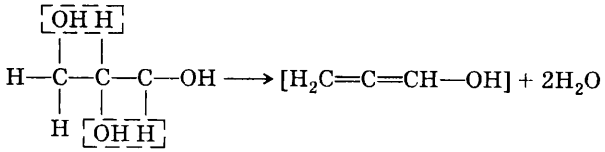


Если связь C=C отделена от карбонильной группы более чем одной простой C—C-связью, то молекула содержит две независимые группировки, мало влияющие друг на друга.

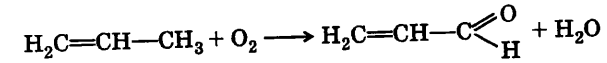
Акролеин (пропеналь) $H_2C{=}CH{-}C{<}^{O}_{H}$. Простейший непредельный альдегид — бесцветная жидкость, кипящая при 52 °C.

Акролеин обладает чрезвычайно острым запахом, отсюда и его название: *acre* — острое, *oleum* — масло. Образованием ничтожных количеств акролеина объясняется резкий запах подгоревших жиров и масел.

Акролеин образуется при отщеплении от глицерина двух молекул воды при помощи водоотнимающих средств. Так как водород и гидроксил отнимаются от соседних атомов углерода, то в результате реакции должен был бы получиться спирт с гидроксилом при атоме углерода, связанным двойной связью:



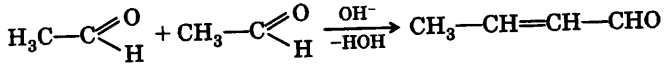
В технике акролеин получают прямым каталитическим окислением пропилена:



также как промежуточный продукт при промышленном получении синтетического глицерина.

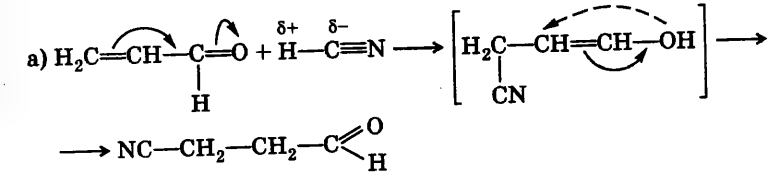
Акролеин применяется в производстве некоторых синтетических смол.

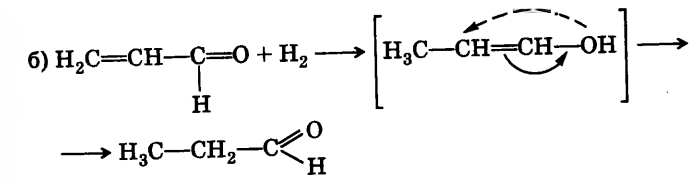
Гомологи акролеина получают кротоновой конденсацией:



кротоновый альдегид

Присоединение к α, β-непредельным соединениям происходит чаще всего в положении 1,4 сопряженной системы. При этом следует учитывать, что максимальная электронная плотность находится на более электроотрицательном атоме кислорода, что и определяет направление присоединения. Например:



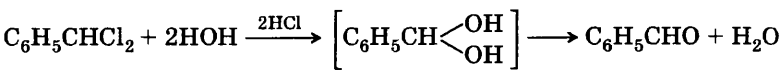


Некоторые соединения этого класса широко распространены в растительном мире и связаны биогенетически с изопреноидами.

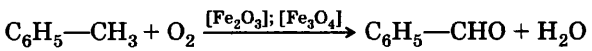
Цитраль $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}C{<}^{O}_{H}$. Содержится во многих эфирных маслах, в частности в лимонном, и обладает приятным цитрусовым запахом. Цитраль может быть синтезирован из изопрена.

Бензойный альдегид (бензальдегид) $C_6H_5—CHO$. Он является простейшим ароматическим альдегидом и встречается в природе в составе глюкозида *амигдалина*, который содержится в горьком миндале и листьях лавровишни (см. гл. 21, разд. 7).

В промышленности бензойный альдегид получают из толуола. Для этого толуол хлорируют при высокой температуре на свету. Первоначальным продуктом хлорирования является бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$, при дальнейшем хлорировании которого получается хлористый бензилиден $C_6H_5CHCl_2$. При нагревании последнего с водой и небольшим количеством гидроксида кальция или серной кислоты идет гидролиз и образуется бензойный альдегид:



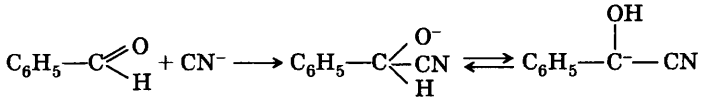
Другой способ получения бензойного альдегида — непосредственное окисление толуола пропусканием при повышенной температуре паров толуола и воздуха через трубку с катализаторами (оксиды железа):



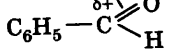
толуол — бензойный альдегид

Реакции альдегидной группы бензальдегида очень похожи на реакции альдегидной группы алифатических альдегидов.

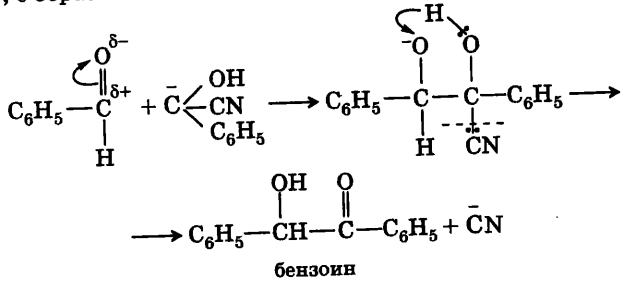
Отличительной особенностью ароматических альдегидов является их способность вступать в реакцию бензоиновой конденсации под действием цианид-иона. Первой стадией реакции является присоединение иона CN^- к альдегиду с образованием аниона цианогидрина, карбанионная форма которого является по классификации Пирсона мягким основанием из-за большой диффузности (сопряжение с ароматическим ядром):



жесткое основание — мягкое основание

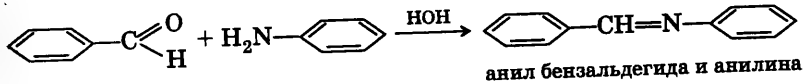


Взаимодействие идет по обоим «мягким» центрам, согласно принципу ЖМКО, с образованием бензоина:



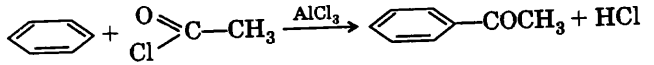
бензоин

Важной для ароматических альдегидов является реакция с ароматическими аминами, приводящая к анилам (*шиффовым основаниям*):



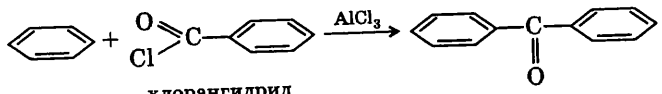
анил бензальдегида и анилина

Ацетофенон. Он является простейшим жирноароматическим кетоном, легко получаемым по реакции Фриделя—Крафтса (см. гл. 9, разд. 4):



бензол — хлорангидрид уксусной кислоты — ацетофенон

Бензофенон. Он является представителем чисто ароматических кетонов:



хлорангидрид бензойной кислоты — бензофенон

В общем для кетонов ароматического ряда характерны те же реакции, что и для кетонов жирного ряда, хотя последние значительно более активны в этих реакциях.

переходя в возбужденное состояние, а затем возвращают энергию в виде более длинноволнового флуоресцентного излучения. Этим свойством объясняется применение их в качестве сенсибилизаторов в фотохимических процессах.

8. Методы идентификации альдегидов и кетонов

Присутствие оксогрупп в соединениях легко устанавливается по реакциям с гидроксиламином или 2,4-динитрофенилгидразином. Труднее установить — альдегидом или кетоном является исследуемое вещество. Для этого используют обычно следующие реакции:

1) более легкую окисляемость альдегидов (реакция «серебряного зеркала»);

2) при нагревании альдегиды выделяют красный осадок оксида меди(I) из раствора Фелинга (смесь сегнетовой соли и щелочного раствора медного купороса);

3) альдегиды окрашивают раствор фуксинсернистой кислоты в сине-фиолетовый цвет.

Карбонильная группа альдегидов и кетонов очень сильно поглощает в ИК-спектре в области 1650—1750 $см^{-1}$. Следует отметить, что положение этой полосы зависит от наличия сопряжения карбонильной группы. При сопряжении полоса поглощения сдвигается в низкочастотную область на 30—40 $см^{-1}$.

В УФ-области поглощение карбонильной группы альдегидов и кетонов проявляется около 270 нм. Это поглощение связано с n—π^*-переходами неподеленной пары электронов атома кислорода. Интенсивность этой полосы поглощения весьма мала ($\varepsilon \approx 15$—80).

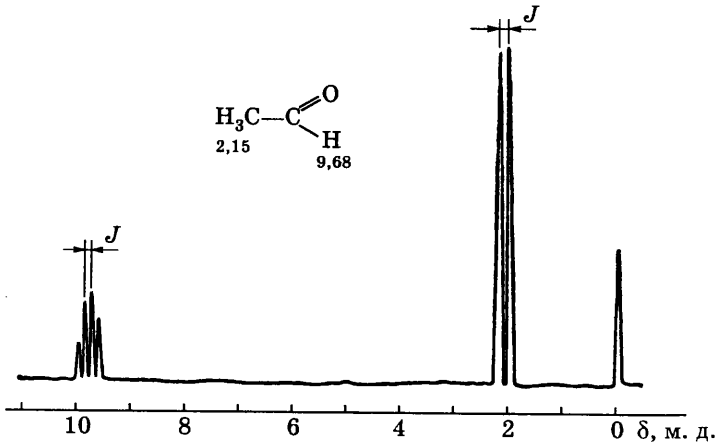


Рис. 70. ПМР-спектр ацетальдегида (J = 2,8 Гц)

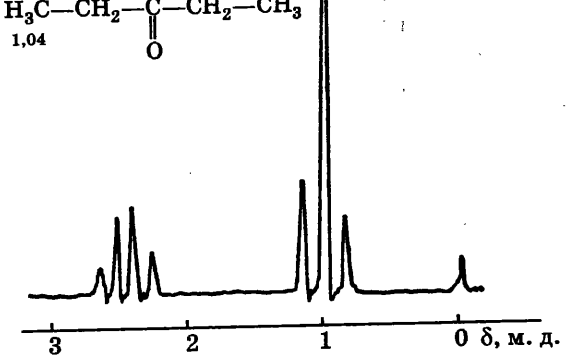
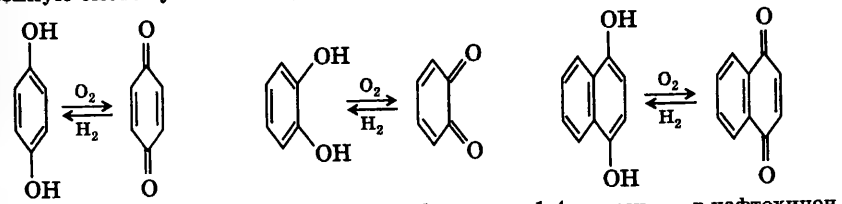


Рис. 71. ПМР-спектр диэтилкетона (J = 6,9 Гц)

В ПМР-спектрах альдегидов альдегидный протон поглощает в очень слабых полях (около 9 м. д.). Карбонильная группа смещает сигнал соседних атомов водорода в слабые поля приблизительно на 1—1,2 м. д. Так, в ПМР-спектре ацетальдегида, приведенном на рис. 70, хорошо виден квадруплет альдегидного протона в области 9,68 м. д. и дублет метильной группы в области 2,15 м. д. В обоих случаях J = 2,8 Гц. На рис. 71 приведен спектр диэтилкетона. Эквивалентные метильные группы дают триплет (расщепление на соседней CH_2-группе) в области 1,04 м. д. Сигналы CH_2-групп сдвинуты в слабое поле (2,42 м. д.) и представлены в виде квадруплета (расщепление на соседней CH_3-группе), в обоих случаях J = 6,9 Гц.

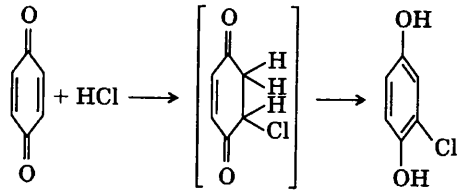
9. Хиноны

При окислении ароматических соединений, содержащих две оксигруппы в *пара-* или *орто*-положениях, образуются содержащие сопряженную систему связей — дикетоны, получившие название *хинонов*:

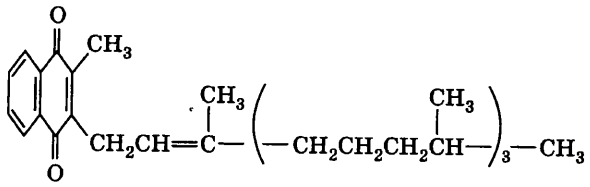


гидрохинон — *п*-бензохинон — пирокатехин — *о*-бензохинон — 1,4-диоксинафталин — *п*-нафтохинон (1,4-нафтохинон)

кетоны, присоединяя самые разнообразные реагенты (спирты, амины, кислоты органические и неорганические), например:

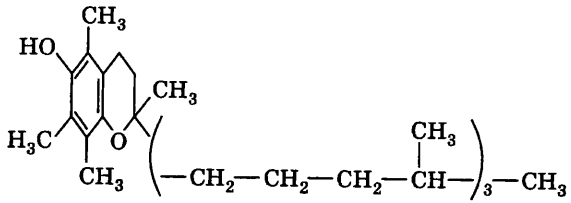


Некоторые производные *п*-хинонов и генетически связанных с ними двухатомных фенолов играют важную роль в биохимических процессах. К этому классу соединений относятся витамины группы К — антигеморрагического витамина (препятствующего появлению кровоизлияний). Витамин K_1 — *филлохинон* — получен синтетически, он содержится в зеленых травах, листьях, овощах:



витамин K_1 (филлохинон)

Генетически с группой витаминов К связаны витамины группы Е (витамины размножения), широко распространенные в растительном мире. Они содержатся в зародышах пшеницы, кукурузы, хлопчатника и т. д. Биологически наиболее активен α-токоферол:



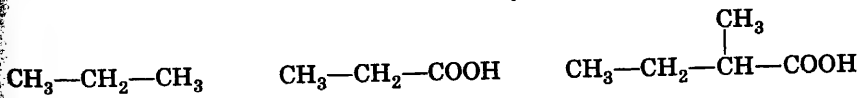
и их производные

1. Изомерия и номенклатура

К классу карбоновых кислот относятся соединения, содержащие карбоксильную группу —C(=O)OH. Соединения, содержащие одну карбоксильную группу, называются одноосновными карбоновыми кислотами, две — двухосновными и т. д. Гомологический ряд одноосновных предельных карбоновых кислот (иногда их называют жирными кислотами) начинается с муравьиной кислоты H—C(=O)OH. Формула гомологического ряда кислот $C_nH_{2n}O_2$ или $C_nH_{2n+1}COOH$.

Номенклатура ИЮПАК разрешает сохранять для многих кислот их тривиальные названия (см. табл. 31). Для более сложных случаев названия кислот производят от названия углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле кислоты, с добавлением окончания *-овая* и слова *кислота*. Муравьиная кислота H—COOH называется метановой кислотой, уксусная кислота CH_3—COOH — этановой кислотой и т. д.

Таким образом, кислоты рассматриваются как производные углеводородов, одно звено которых превращено в карбоксил:



пропан

пропановая кислота

2-метилбутановая кислота (α-метилмасляная кислота)

Иногда при составлении рациональных названий кислот с разветвленной цепью углерода их рассматривают как произ-

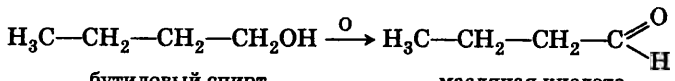
принимают тривиальное название кислоты, соответствующей самой длинной в молекуле цепи, а атомы углерода обозначают, начиная от соседнего с карбоксильной группой, буквами греческого алфавита. Приведенная выше 2-метилбутановая кислота по этой системе называется α-метилмасляной кислотой.

В большинстве случаев пользуются, однако, тривиальными названиями, которые обыкновенно указывают на природный источник, из которого была выделена та или иная кислота, например муравьиная кислота, уксусная, масляная (полученная впервые из коровьего масла), валериановая (из корней валерианы), лауриновая (из плодов лаврового дерева) и т. д.

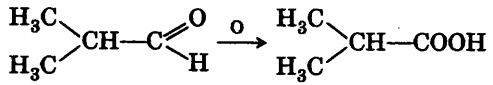
Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот аналогична изомерии монозамещенных предельных углеводородов (например, спиртов), если рассматривать функциональную карбоксильную группу —COOH как заместитель.

2. Методы получения

Окисление органических соединений. При окислении первичных спиртов и альдегидов получаются кислоты с тем же числом атомов углерода в молекуле:

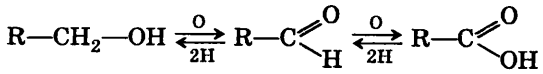


бутиловый спирт — масляная кислота



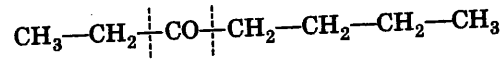
изомасляный альдегид — изомасляная кислота

Следует обратить внимание на то, что в ряду спирт — альдегид — кислота в каждом последующем члене ряда увеличивается степень окисления концевого атома углерода:

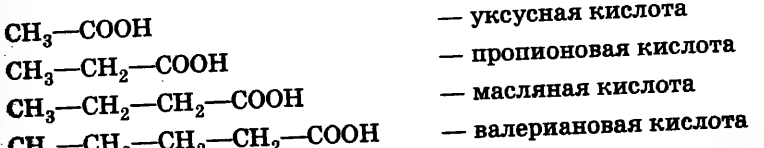


ции идут одинаково легко. Реальную трудность представляет восстановление кислоты, но переход к альдегиду становится возможным, если использовать более легкую восстанавливаемость не самих кислот, а их хлорангидридов.

Одноосновные предельные кислоты получаются в результате окисления органических соединений разных классов. Но при этом происходит расщепление молекул, и тогда в молекуле полученной кислоты содержится меньше атомов углерода, чем в исходном соединении; например, при окислении метилбутилкетона (гептанона-3)

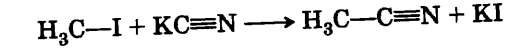


получаются

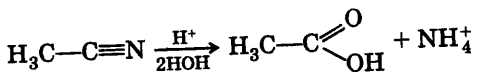


— уксусная кислота
— пропионовая кислота
— масляная кислота
— валериановая кислота

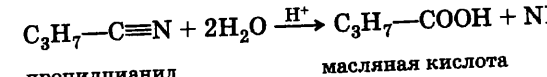
Гидролиз нитрилов. При обработке метилиодида цианидом калия образуется метилцианид — жидкость, кипящая при 81 °C:



При кислом гидролизе метилцианид, присоединяя воду, расщепляется на аммиак и уксусную кислоту:



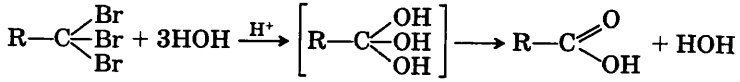
Этим способом могут быть получены и другие кислоты:



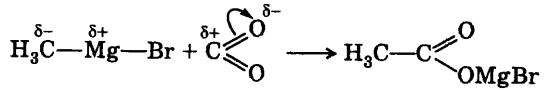
пропилцианид — масляная кислота

Цианистые алкилы при гидролизе превращаются в кислоты с тем же числом атомов углерода, поэтому их называют *нитрилами кислот*: метилцианид (или ацетонитрил), этилцианид (или нитрил пропионовой кислоты).

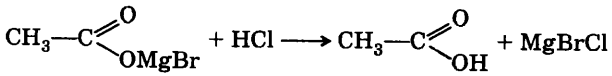
где X, Y, Z — любые гетероатомы (N, S, O, Hal), при гидролизе дают карбоновые кислоты:



Действие оксида углерода(IV) на магнийорганические соединения. При действии оксида углерода (IV) на метилмагнийбромид образуется продукт присоединения:



который можно рассматривать как смешанную магниевую соль уксусной и бромоводородной кислот. При обработке этой соли минеральной кислотой получается уксусная кислота:

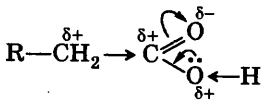


Реакция носит общий характер.

3. Физические свойства

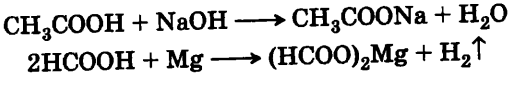
Только с чисто формальных позиций можно рассматривать карбоксильную группу как комбинацию карбонильной и гидроксильной функций. Фактически их взаимное влияние друг на друга таково, что полностью изменяет их свойства.

Обычная для карбонила поляризация двойной связи C=O сильно возрастает за счет дополнительного стягивания свободной электронной пары с соседнего атома кислорода гидроксильной группы:



Следствием этого является значительное ослабление связи O—H в гидроксиле и легкость отщепления атома водорода от него в виде протона (H^+). Появление пониженной электронной плотности (δ+) на центральном углеродном атоме карбоксила

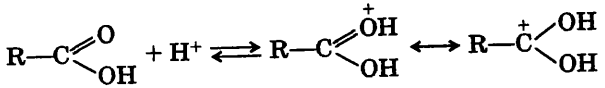
Все карбоновые кислоты обладают кислой реакцией (обнаруживается индикаторами) и образуют соли с гидроксидами, оксидами и карбонатами металлов и с активными металлами:



Карбоновые кислоты в большинстве случаев в водном растворе диссоциированы лишь в малой степени и являются слабыми кислотами, значительно уступая таким кислотам, как соляная, азотная и серная. Так, при растворении одного моля в 16 л воды степень диссоциации муравьиной кислоты равна 0,06, уксусной кислоты — 0,0167, в то время как соляная кислота при таком разбавлении диссоциирована почти полностью.

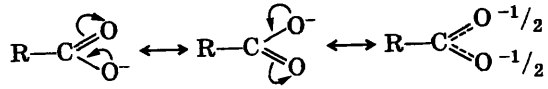
Для большинства одноосновных карбоновых кислот $K_a \approx 4{,}8$, только муравьиная кислота имеет меньшую величину pK_a (около 3,7), что объясняется отсутствием электронодонорного эффекта алкильных групп.

В безводных минеральных кислотах карбоновые кислоты протонируются по кислороду с образованием карбкатионов:



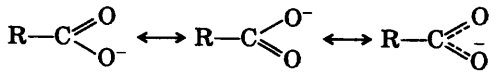
основание — сопряженная кислота ($pK_a = -6{,}0$)

Сдвиг электронной плотности в молекуле недиссоциированной карбоновой кислоты, о котором говорилось выше, понижает электронную плотность на гидроксильном атоме кислорода и повышает ее на карбонильном. Этот сдвиг еще больше увеличивается в анионе кислоты:



А

по сравнению с крайними структурами



А

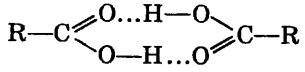
с энергетической точки зрения всегда более выгодно. Молекула в этом случае обладает меньшей энергией и термодинамически более устойчива. Такого рода обеднение энергией (энергия резонанса) при образовании «выравненных структур» является движущей силой многих реакций. По существу, возможность выигрыша энергии при образовании симметричного аниона А кислоты является причиной легкого отщепления протона от гидроксильной группы кислот, т. е. причиной проявления кислотных свойств молекулы.

Первые четыре представителя ряда карбоновых кислот — подвижные жидкости, смешивающиеся с водой во всех отношениях. Кислоты, в молекуле которых содержится от пяти до девяти атомов углерода (а также изомасляная кислота), — маслянистые жидкости, растворимость их в воде невелика.

Высшие кислоты (от C_{10}) — твердые тела, практически нерастворимы в воде, при перегонке в обычных условиях они разлагаются.

Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты имеют острый запах; средние члены ряда обладают неприятным запахом, высшие кислоты запаха не имеют.

На физических свойствах карбоновых кислот сказывается значительная степень ассоциации вследствие образования водородных связей. Кислоты образуют более прочные водородные связи, чем спирты, так как связи О—Н в них в большей степени поляризованы. Кроме того, карбоновые кислоты способны образовывать водородные связи с участием атома кислорода карбонильного диполя, обладающего значительной электроотрицательностью. Действительно, в твердом и жидком состоянии карбоновые кислоты существуют в основном в виде циклических димеров:



…равьиная	$HCOOH$	8	101	1,2206	3,75
…сусная	CH_3COOH	17	118	1,0484	4,76
…опионовая	C_2H_5COOH	−22	141	0,9926	4,89
…сляная	C_3H_7COOH	−8	165	0,9581	4,82
…масляная	$(CH_3)_2CHCOOH$	−47	154	0,9482	4,84
…ериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−59	187	0,9420	4,86
…роновая	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−2	205	0,9291	—
…авелевая	$HOOC—COOH$	189	—	—	1,27 (4,3)
…лоновая	$HOOC—CH_2—COOH$	136	—	—	2,86 (5,7)
…тарная	$HOOC(CH_2)_2COOH$	185	—	—	4,21 (5,6)
…утаровая	$HOOC(CH_2)_3COOH$	98	—	—	4,34 (5,3)
…пиновая	$HOOC(CH_2)_4COOH$	153	—	—	4,41 (5,3)
…криловая	$CH_2=CHCOOH$	12	142	1,0621	4,26
…ротоновая	*транс*-$CH_3CH=CHCOOH$	72	189	—	4,69
…вокротоновая	*цис*-$CH_3CH=CHCOOH$	15	172	1,0314	—
…леиновая	*цис*-$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	14	286 (при 100 мм рт. ст.)	0,8951	—
…лаидиновая	*транс*-$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	52	288 (при 100 мм рт. ст.)	—	—
…инолевая	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	−11	230 (при 16 мм рт. ст.)	0,9025	—
α-Линоленовая	$CH_3(CH_2CH=CH)_3—(CH_2)_7COOH$	—	231 (при 17 мм рт. ст.)	0,9050	—
Бензойная	C_6H_5COOH	122	249	—	4,17
…талевая	*о*-$C_6H_4(COOH)_2$	207	—	—	2,95 (5,4)
Терефталевая	*п*-$C_6H_4(COOH)_2$	300 (возг.)	—	—	3,54 (4,5)

[1] В скобках приведены значения pK_a второго карбоксила.

Такие димерные структуры сохраняются в некоторой степени даже в газообразном состоянии и в разбавленных растворах в неполярных растворителях.

Обращают на себя внимание более высокие температуры плавления и кипения кислот по сравнению с температурами плавления и кипения спиртов и алкилгалогенидов с тем же числом углеродных атомов; они обусловлены большей прочностью водородных связей (см. табл. 25, 27, 31).

карбоновые кислоты легко образуют соли при действии гидроксидов или карбонатов металлов или при действии аммиака или аминов:

$$CH_3CH_2COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3CH_2COONa + H_2CO_3$$
$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4$$

Соли тяжелых металлов обычно плохо растворимы в воде.

Реакция этерификации. Со спиртами кислоты дают сложные эфиры:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

уксусноэтиловый эфир (этилацетат)

Действие галогенирующих агентов. При действии на кислоты галогенидов фосфора или $SOCl_2$ получаются галогенангидриды кислот:

$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3C(=O)Cl + H_3PO_3$$

ацетилхлорид

$$(CH_3)_2CH{-}COOH + SOCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2CH{-}C(=O)Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

бутирилхлорид

Нагревание аммониевых солей кислот. При этом получаются амиды:

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{\text{нагревание}} CH_3{-}C(=O){-}NH_2$$

Ангидриды кислот. Они образуются при нагревании смеси галогенангидрида кислоты и ее безводной соли:

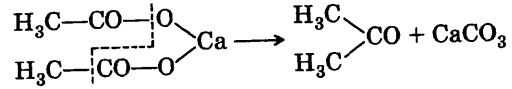
$$CH_3COONa + ClCOCH_3 \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}CH_3 + NaCl$$

уксусный ангидрид

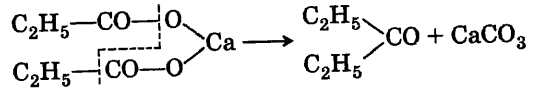
ние, в результате чего из углеводородного
образуется соответствующий углеводород, например:

$$H_3C{-}COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Сухая перегонка кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот (кроме муравьиной кислоты). Сухая перегонка приводит к образованию кетонов. Так, при перегонке ацетата кальция, полученного из $CaCO_3$ и CH_3COOH, образуется диметилкетон, при перегонке пропионовокислого кальция — диэтилкетон:

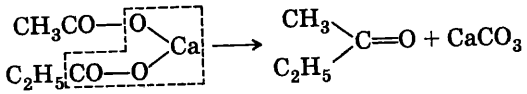


ацетат кальция — диметилкетон (ацетон)

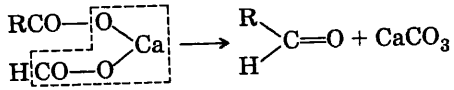


пропионат кальция — диэтилкетон

Если в реакции с $CaCO_3$ участвует смесь двух кислот, то образуется смесь солей, причем анионы могут быть как одинаковыми: $(RCOO)_2Ca$, $(R'COO)_2Ca$, так и различными: RCOO—Ca—OOCR′. Например, при перегонке смеси $CaCO_3$ с уксусной и пропионовой кислотами, кроме диметилкетона CH_3COCH_3 и диэтилкетона $C_2H_5COC_2H_5$, получается метилэтилкетон:



Если же в реакции солеобразования одной из кислот является муравьиная кислота, то наряду с кетоном RCOR получается и альдегид:



Для получения этим методом кетонов и альдегидов вместо сухой перегонки солей можно пропускать пары кислот над на-

ва исходный катализатор. Так, при пропускании паров кислот над оксидом тория получается ториевая соль карбоновой кислоты и вода. Соль разлагается с образованием кетона и карбоната тория; при взаимодействии последнего с кислотой снова получается ториевая соль, вода и оксид углерода (IV) и т. д. Результат реакции выражается уравнением:

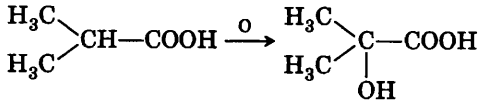
$$2RCOOH \xrightarrow[\text{нагревание}]{ThO} RCOR + H_2O + CO_2$$

Галогенирование кислот. Водородные атомы углеводородных радикалов в кислотах по реакционной способности подобны атомам водорода в алканах. Исключение составляют атомы водорода, расположенные у α-углеродного атома (непосредственно связанного с карбоксилом). Так, при действии хлора и брома в присутствии переносчиков галогенов (PCl_3, I_2 и др.) на карбоновые кислоты или на их хлорангидриды происходит замещение именно α-водородных атомов:

$$CH_3—CH_2—COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3—CHBr—COOH$$

α-бромпропионовая кислота

Действие окислителей. Одноосновные карбоновые кислоты, как правило, устойчивы к действию окислителей. Легко окисляются лишь муравьиная кислота (до CO_2 и H_2O) и кислоты с третичным атомом углерода в α-положении. При окислении последних получаются α-оксикислоты:



α-оксиизомасляная кислота

В животных организмах одноосновные карбоновые кислоты также способны окисляться, причем атом кислорода направляется всегда в β-положение. Так, например, в организме больных диабетом масляная кислота переходит в β-оксимасляную кислоту:

$$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{O} CH_3CH(OH)CH_2COOH$$

β-оксимасляная кислота

усная кислота:

$$CH_3CH(OH)CH_2COOH \xrightarrow{O} CH_3COCH_2COOH$$

ацетоуксусная кислота

5. Отдельные представители одноосновных карбоновых кислот

Муравьиная кислота. Муравьиная кислота H—COOH содер-ится в выделениях желез некоторых видов муравьев, например красно-лесного муравья Formica rufa. Отсюда ее латинское название *acidum rmicum*. Соли муравьиной кислоты называются *формиатами*.

В настоящее время муравьиную кислоту получают, действуя окси-ом углерода (II) на гидроксид натрия при повышенной температуре и авлении; при этой реакции получается муравьинокислый натрий (фор-иат натрия):

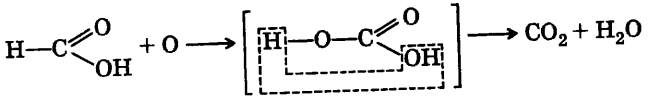
$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa$$

Свободная муравьиная кислота может быть выделена действием на ормиат натрия минеральной кислоты:

$$HCOONa + HCl \longrightarrow HCOOH + NaCl$$

Муравьиная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом и кгучим вкусом. Как это видно из ее структурной формулы $\left(H—C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}\right)$, она отличается по строению от других кислот: в ее молекуле карбонил связан с водородом, т. е. формально это альдегидная группа $H—C\begin{matrix}=O\\-\end{matrix}$. Этим объясняется своеобразие химических свойств муравьиной кислоты.

1. Муравьиная кислота, подобно альдегидам и в отличие от других карбоновых кислот, легко окисляется при действии $KMnO_4$ и даже Ag_2O, при этом получаются оксид углерода (IV) и вода:



2. При действии концентрированной серной кислоты муравьиная кислота разлагается на оксид углерода(II) и воду:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

ленности, а также в некоторых процессах органического синтеза. Муравьиная кислота — прекрасный консервант для сочных и влажных кормов. Для этих целей используется и пропионовая кислота. В последние годы муравьиная кислота широко применяется в борьбе с болезнями пчел.

Уксусная кислота. Уксусная кислота известна с древнейших времен, так как она образуется при скисании вина (винный уксус).

Уксусная кислота CH_3—COOH широко распространена в природе; в свободном виде она содержится в выделениях человеческого организма — в моче и поте. Эфиры уксусной кислоты содержатся во многих растениях. Соли уксусной кислоты называются *ацетатами*.

Уксусное брожение спиртовых жидкостей состоит в окислении этилового спирта в уксусную кислоту при помощи особых бактерий, называемых уксусным грибком. Эти бактерии, размножаясь на поверхности жидкостей, содержащих до 6% спирта, окисляют последний кислородом воздуха в уксусную кислоту:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Так как бактериям необходима пища, содержащая усвояемый азот и фосфор, уксуснокислое брожение не может происходить в водных растворах чистого спирта, не содержащих соединений азота и фосфора.

Основной технический метод получения уксусной кислоты — окисление ацетальдегида кислородом воздуха в присутствии марганцевых катализаторов:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+};\,H^+]{HOH} 2H_3C{-}C{\overset{O}{\underset{H}{<}}} + O_2 \longrightarrow 2H_3C{-}C{\overset{O}{\underset{OH}{<}}}$$

Уксусная кислота применяется для консервирования мясных и рыбных продуктов, маринования фруктов и овощей; из нее получают уксусный ангидрид, применяемый при изготовлении синтетического волокна (ацетатного), монохлоруксусная кислота CH_2Cl—COOH (получаемая хлорированием уксусной кислоты) в громадных количествах расходуется в производстве гербицидов; уксусная кислота используется для синтеза многих душистых веществ и растворителей; она применяется в кожевенной, текстильной и других отраслях промышленности.

Из солей уксусной кислоты наибольший интерес представляют ацетаты железа, алюминия и хрома, применяемые как протрава при крашении тканей. Соли уксусной кислоты хорошо растворяются в воде; из них чаще других используется ацетат свинца $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$, называемый *свинцовым сахаром*; он применяется в производстве свинцовых белил, очень ядовит. Основной ацетат свинца $(CH_3COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$, или *свинцовый уксус*, известен в медицине как свинцовая примочка. Основной ацетат меди под названием *ярь-медянки* применяется как зеленая краска.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты. Пальмитиновая кислота CH_3—$(CH_2)_{14}$COOH ($C_{15}H_{31}$COOH) и стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}$COOH ($C_{17}H_{35}$COOH) вместе с непредельными кислотами (оле-

6. Методы идентификации кислот

Большинство карбоновых кислот обладает достаточной кислотно-
о для того, чтобы при растворении в водном спирте дать кислую реак-
о на лакмус.

ω-Бромфенацилбромид дает в большинстве случаев с солями кислот
рошо кристаллизующиеся эфиры с четкими температурами плавле-
я, по которым можно идентифицировать кислоту:

$$\text{—COONa} + BrCH_2CO\text{—}C_6H_4\text{—}Br \longrightarrow RCOOCH_2CO\text{—}C_6H_4\text{—}Br + NaBr$$

Хорошо разработан и газохроматографический анализ метиловых
иров кислот.

Полосы поглощения карбоксила в УФ-области лежат около 200 нм и
дко применяются для идентификации. Для большинства производных
слот батохромный сдвиг достаточно велик, полосы лежат в области
0—240 нм, но интенсивность их остается очень низкой ($\varepsilon \approx 50$).

Карбоновые кислоты имеют в ИК-спектрах две характеристические
олосы. Одна из них — широкая — относится к колебаниям ассоци-
рованной за счет водородных связей ОН-группы карбоксила и лежит
области 3000 $см^{-1}$, а другая — к $\nu_{C=O}$ карбонила и располагается, как и
альдегидов и кетонов, в области 1700—1720 $см^{-1}$.

ИК-поглощение производных карбоновых кислот обычно зависит от
арактера соответствующих групп, входящих в молекулу. Так, например,
спектрах сложных эфиров будут проявляться полосы $\nu_{C=O}$ (1720 $см^{-1}$) и
олоса ν_{C-O-C} (1150—1070 $см^{-1}$) простого эфира.

Карбоксильная группа сдвигает сигналы протонов соседних алкиль-
ых групп в слабые поля приблизительно на 1 м. д.

Протон карбоксила поглощает в очень слабых полях (около 12 м. д.).
На рис. 72 приведен спектр ПМР фенилуксусной кислоты. На нем хоро-
шо видны три синглета протонов трех типов: 3,57; 7,52 и 13,21 м. д. и со-
ответственно с интенсивностями 2, 5 и 1.

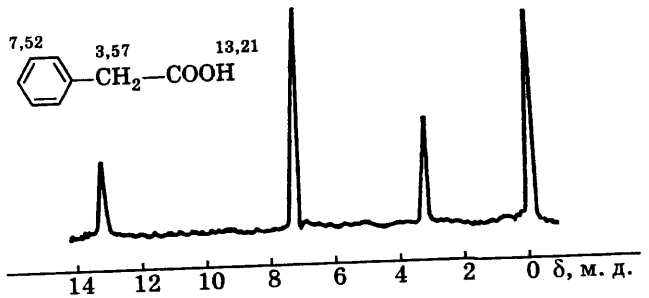


Рис. 72. ПМР-спектр фенилуксусной кислоты

Сложным эфиром карбоновой кислоты называют продукт замещения гидроксильной группы кислоты на остаток спирта RO—.

Эфиры получают при обработке карбоновых кислот спиртами, как правило, в присутствии ионов водорода:

$$H_3C{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + HO{-}CH_2{-}CH_3 \xrightleftharpoons{[H^+]}$$

$$\rightleftharpoons H_3C{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OCH_2CH_3\end{matrix} + H_2O$$

этиловый эфир
пропионовой кислоты
(этилпропионат)

Реакция обратима, и вода в кислой среде легко гидролизует эфиры, поэтому образующуюся в ходе реакции воду необходимо удалять.

Специальными опытами с изотопами кислорода доказан следующий механизм обоих процессов:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow \boxed{{}^{18}O{-}H} + H\end{matrix}{-}O{-}R' \xrightleftharpoons{[H^+]} R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR'\end{matrix} + H^{18}OH$$

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow \boxed{{}^{18}OR'} + H\end{matrix}OH \xrightleftharpoons{[H^+]} R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + R'{-}{}^{18}OH$$

Гораздо легче, чем с кислотами, спирты реагируют с галогенангидридами или ангидридами кислот:

$$\begin{matrix}H_3C{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}\\ H_3C{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}\end{matrix} + HO{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OCH_3\end{matrix} + CH_3COOH$$

уксусный ангидрид

метиловый эфир
уксусной кислоты
(метилацетат)

$$\begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>CH{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\ H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>CH{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O{-}CH(CH_3)_2\end{matrix}$$

изопропиловый эфир
изомасляной кислоты
(изопропилизобутират)

...л-*н*-бутилат $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$ — ...
... $CH_3COO(CH_2)_7CH_3$ — апельсина, 3-метилбутенилацетат ...$_3COO{-}CH_2CH{=}C(CH_3)_2$ — фруктового сока.

8. Галогенангидриды карбоновых кислот

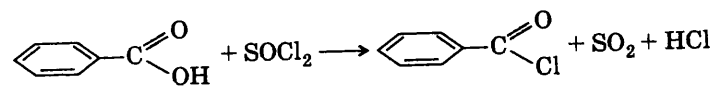
Галогенангидридами карбоновых кислот называют про...укт замещения гидроксильной группы на атом галогена. Гало...енангидриды кислот являются активными ацилирующими ...гентами, т. е. соединениями, с помощью которых ацил (оста...ок кислоты) $R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow\end{matrix}$ вводится в другие молекулы. Галоген...нгидриды легко могут быть получены при реакции кислот ... галогенидами фосфора или хлористым тионилом:

$$3H_3C{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + PBr_3 \longrightarrow 3H_3C{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Br\end{matrix} + P(OH)_3$$

бромангидрид
уксусной кислоты
(ацетилбромид)

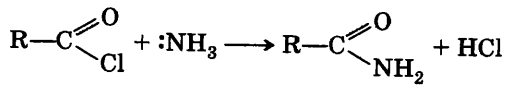
$$\begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>CH{-}COOH + PCl_5 \longrightarrow (CH_3)_2CHC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + POCl_3 + HCl$$

хлорангидрид
изомасляной кислоты
(изобутирилхлорид)

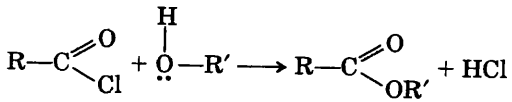


хлорангидрид
бензойной кислоты
(хлористый бензоил
или бензоилхлорид)

Из-за сильной поляризации связи C—Hal галогенангидриды энергично реагируют со многими нуклеофильными реагентами:

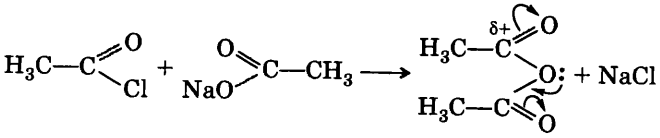


амид кислоты



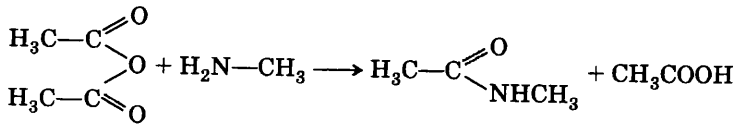
9. Ангидриды карбоновых кислот

Хотя с формальных позиций ангидриды следует рассматривать как продукт дегидратации двух молекул кислоты, получить их таким образом можно только для некоторых двухосновных кислот. Обычно их получают действием хлорангидридов кислот на соли кислот:

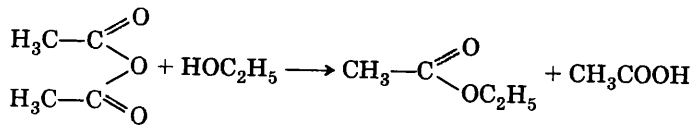


ангидрид уксусной кислоты
(ацетангидрид)

В ангидридах связь C—O тоже сильно поляризована и, как и галогенангидриды, они активно реагируют с нуклеофильными реагентами:



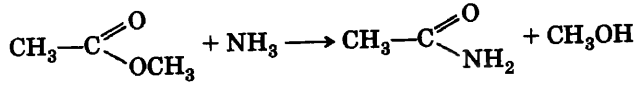
метиламид
уксусной кислоты



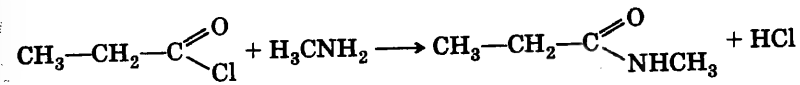
этилацетат

Амидами кислот называют продукт замещения гидрок-
ьной группы кислоты на аминогруппу или на замещенную
иногруппу.

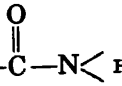
При действии на аммиак или амины ацилирующих аген-
в, иногда даже таких слабых, как эфиры кислот, можно по-
чить амиды кислот:



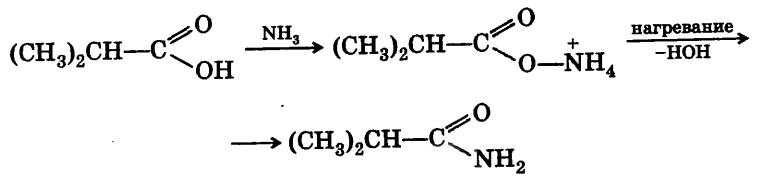
амид
уксусной кислоты



метиламид
пропионовой кислоты

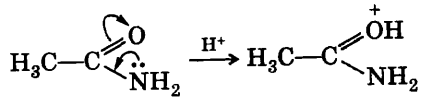
Связь азот — углерод фрагмента  называют *амидной связью*.

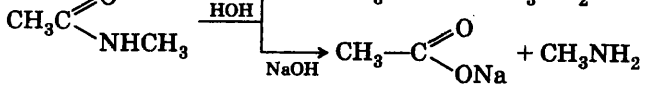
В жестких условиях амиды образуются и при дегидратации аммониевых солей карбоновых кислот:



амид
изомасляной кислоты

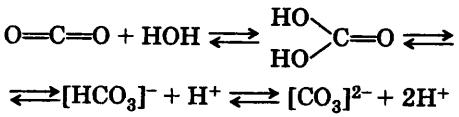
Так как свободная электронная пара атома азота участвует в сопряжении (мезомерный эффект), амиды почти лишены основных свойств (pK_a их сопряженных кислот около −1). Только в очень сильнокислых средах амиды присоединяют протон, причем протонизация происходит преимущественно по атому кислорода:





Сама угольная кислота и ее соли рассматриваются в курсах неорганической химии. Однако ее отдельные производные относят к органическим веществам.

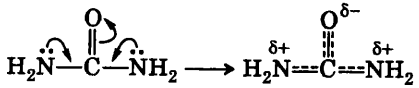
Угольная кислота неустойчива и не может быть выделена в свободном виде, однако доказано существование в водных растворах следующего равновесия, сильно сдвинутого влево:



Монофункциональные производные угольной кислоты неустойчивы, но большинство дифункциональных производных (производных по обеим ОН-группам кислоты) представляют собой устойчивые органические соединения.

Наибольший интерес среди производных угольной кислоты представляет ее диамид, носящий название *карбамида* или *мочевины*.

Мочевина — слабое основание, образует кристаллы с т. пл. 133 °С, хорошо растворима в полярных и нерастворима в неполярных растворителях. Ее соли с щавелевой и азотной кислотами плохо растворимы в воде и служат для ее идентификации. Молекула мочевины имеет плоское строение, углы между связями близки к 120°, длины связей C=O (0,126 нм) и C—N (0,133 нм), все это свидетельствует о сильном сопряжении в молекуле:

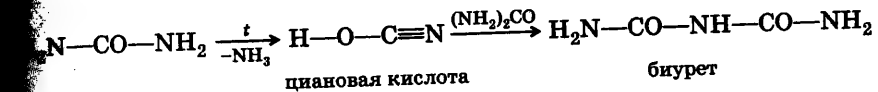


Перераспределением электронной плотности в молекуле объясняется слабая основность мочевины, несмотря на формальное присутствие двух NH_2-групп.

В настоящее время мочевину в промышленности получают нагреванием оксида углерода (IV) с аммиаком (130 °С, 50 атм):

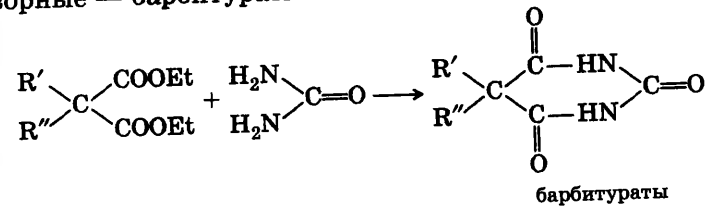
Гидролиз мочевины происходит и ферментативно под действием фермента уреазы.

При нагревании до 140 °С мочевина разлагается, давая циановую кислоту, которая, взаимодействуя с оставшейся мочевиной, образует *биурет*:



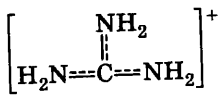
Мочевина является основным продуктом дезассимиляции азотсодержащих веществ в животных организмах. В последнее время она нашла широкое применение в качестве пролонгированного азотного удобрения и добавок к кормам жвачных животных как дополнительный источник небелкового азота.

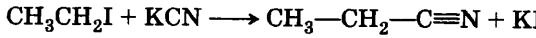
При реакции мочевины с замещенными эфирами малоновой кислоты образуются наиболее широко применяемые снотворные — барбитураты:



Если R′=R″=H, то это основатель ряда — барбитуровая кислота.

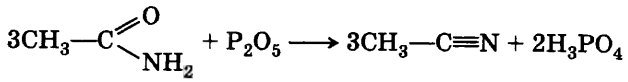
Имин мочевины $H_2N—\overset{\overset{NH}{\|}}{C}—NH_2$ носит название *гуанидина* и встречается в природе в виде солей, хорошо растворимых в воде. Фрагмент гуанидина входит в состав и других более сложных соединениях, например аргинина (см. гл. 22). Он очень сильное основание (pK_a сопряженной кислоты равен 13,7). Сильная основность обусловлена полностью симметричным распределением заряда в катионе





нитрил пропионовой кислоты (пропионитрил)

Нитрилы могут быть получены также при действии на незамещенные амиды сильных водоотнимающих средств:

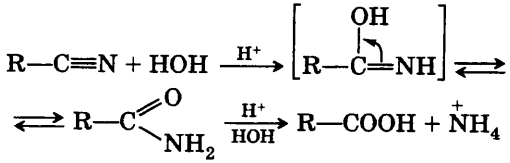


нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил)

Нитрилы — еще более слабые основания, чем амиды, pK_a сопряженной кислоты $RC\overset{+}{N}H$ около −10.

Это объясняется тем, что свободная пара электронов атома азота в нитриле занимает *sp*-орбиталь, в которой вклад глубоколежащей *s*-орбитали очень велик (50%), и она мало доступна для протона.

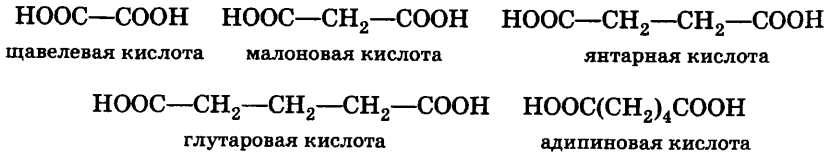
Наиболее важной реакцией нитрилов является их гидролиз, который может быть осуществлен ступенчато:



амид кислоты

12. Дикарбоновые кислоты

Общая формула гомологического ряда предельных двухосновных кислот $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Примерами могут служить:

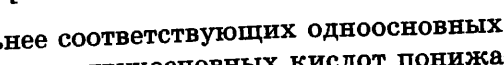


щавелевая кислота; малоновая кислота; янтарная кислота; глутаровая кислота; адипиновая кислота

Предельные двухосновные кислоты — твердые кристаллические вещества. Подобно тому, как это отмечалось для одно-

значительно выше растворимости кислот с четным чис
атомов углерода, причем с возрастанием длины цепи рас
имость кислот в воде уменьшается.

Двухосновные кислоты диссоциируют последовательно:



Они сильнее соответствующих одноосновных кислот. Сте
ь диссоциации двухосновных кислот понижается с увели
нием их молекулярной массы.

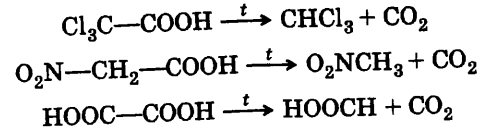
В молекуле двухосновных кислот содержатся две карбок
льные группы, поэтому они дают два ряда производных, на
мер средние и кислые соли, средние и кислые сложные
иры:

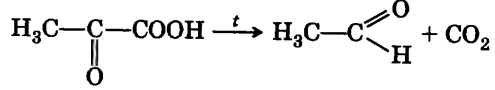
кислый эфир малоновой кислоты; средний эфир малоновой кислоты

Диэтиловый эфир малоновой кислоты, часто называемый
сто малоновым эфиром, способен к проявлению кето-енольй таутомерии (см. гл. 19, разд. 4) и часто используется как
нтон для введения в органические молекулы фрагмента
CH_2COOH.

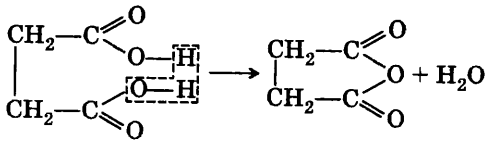
При нагревании щавелевой и малоновой кислот легко от
епляется CO_2:

Такого рода *декарбоксилирование* происходит легко в та
их случаях, когда связь C—C, соединяющая карбоксил с α-уг
ородным атомом, сильно поляризована в результате влияния
аких-либо электроноакцепторных групп:

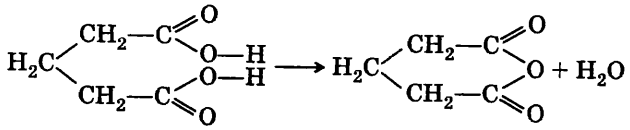




Двухосновные кислоты с четырьмя и пятью атомами углерода в молекуле, т. е. янтарная и глутаровая кислоты, при нагревании отщепляют элементы воды и дают внутренние циклические ангидриды:

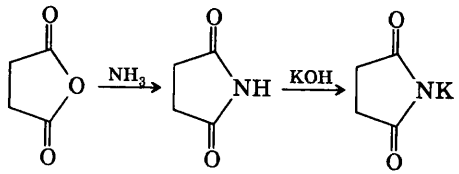


янтарная кислота — ангидрид янтарной кислоты

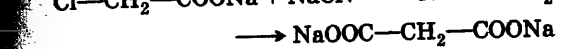


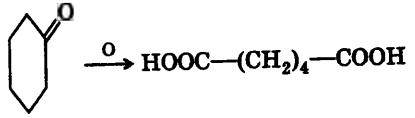
глутаровая кислота — ангидрид глутаровой кислоты

Способность янтарной и глутаровой кислот давать циклические ангидриды легко объяснима при рассмотрении пространственных моделей. Так как валентный угол в тетраэдрическом атоме углерода равен 109°28′, то углеродная цепь из четырех или пяти атомов может быть изогнута в виде клешни, концы которой близко подходят друг к другу. Если на концах этой цепи находятся карбоксильные группы (как, например, у янтарной и глутаровой кислот), то при таком близком расположении они, отщепляя молекулу воды, замыкают цикл. В результате образуется устойчивый пяти- или шестичленный цикл. Циклические ангидриды при реакции с аммиаком легко дают циклические амиды, обладающие кислотными свойствами:

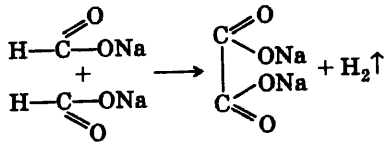


$pK_a = 9{,}6$





циклогексанон — адипиновая кислота



13. Кислоты ароматического ряда

Бензойная кислота $C_6H_5—COOH$. Она содержится в некоторых природных смолах: ее производное — гиппуровая кислота $C_6H_5CONHCH_2COOH$ — обнаружена в лошадиной моче (см. гл. 22).

В промышленности бензойную кислоту получают обычно из толуола. При полном хлорировании боковой цепи толуола образуется бензотрихлорид (фенилтрихлорметан) $C_6H_5CCl_3$, при нагревании которого с водой получается бензойная кислота:

$$C_6H_5—CCl_3 + 3H_2O \xrightarrow[\text{нагревание}]{[H^+]} C_6H_5—C(=O)OH + 3HCl$$

Кроме того, бензойная кислота получается при окислении различных углеводородов ряда бензола с одной боковой углеродной цепью:

$$C_6H_5CH_3 + 3O \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$$
$$C_6H_5—CH_2CH_3 + 6O \longrightarrow C_6H_5COOH + 2H_2O + CO_2$$

нее уксусной вследствие электроноакцепторного действия фенильного радикала.

Бензойная кислота по химическим свойствам подобна карбоновым кислотам жирного ряда. Так, с основаниями она образует соли:

$$C_6H_5COOH + NaOH \longrightarrow C_6H_5COONa + H_2O$$

При сплавлении бензоата натрия с гидроксидом натрия образуется бензол:

$$C_6H_5{-}\boxed{COONa + NaO}H \xrightarrow{\text{нагревание}} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

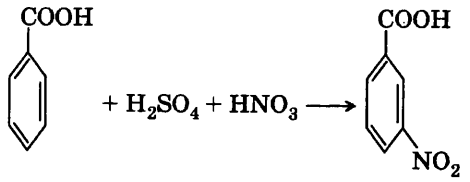
Эта реакция аналогична реакции получения метана из ацетата натрия и гидроксида натрия.

Со спиртами бензойная кислота образует сложные эфиры:

$$C_6H_5{-}CO{-}\boxed{OH + H}O{-}CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5COOCH_3 + H_2O$$

бензойнометиловый эфир
(метилбензоат)

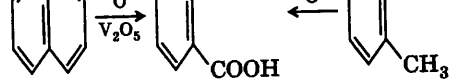
Так как карбоксильная группа является ориентантом второго рода, электрофильное замещение у бензойной кислоты проходит в *мета*-положении и весьма трудно:



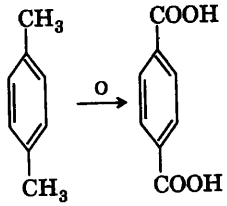
м-нитробензойная
кислота

Бензойная кислота — хороший антисептик, и в невысоких концентрациях бензоат натрия используется при консервировании.

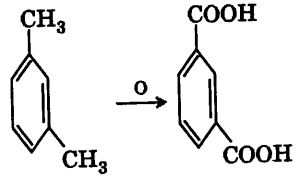
Фталевые кислоты. При окислении нафталина или ароматических углеводородов ряда бензола, в молекулах которых находятся две бо-



фталевая
кислота (*орто*)



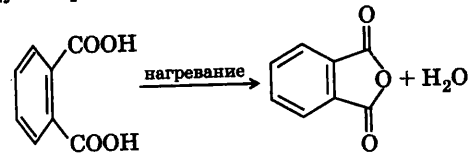
терефталевая
кислота (*пара*)



изофталевая
кислота (*мета*)

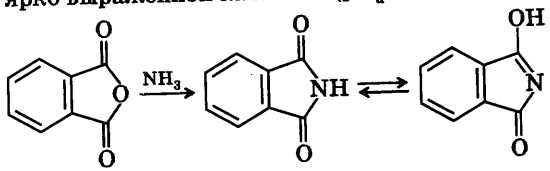
Фталевые кислоты — твердые кристаллические вещества.

При нагревании выше температуры плавления *о*-фталевая кислота легко теряет воду и переходит во фталевый ангидрид:



Две другие изомерные фталевые кислоты внутримолекулярных ангидридов не дают.

Фталевый ангидрид при реакции с аммиаком образует фталимид, являющийся ярко выраженной кислотой ($pK_a = 8{,}1$):



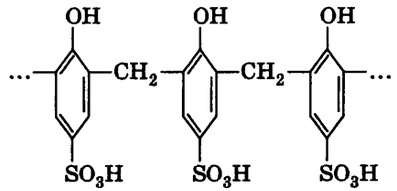
Терефталевая кислота широко используется в производстве синтетических волокон. Диметиловый эфир фталевой кислоты обладает репеллентными свойствами (см. гл. 26).

14. Ионообменные смолы

В последние годы большое практическое значение приобрели методы так называемой ионообменной очистки и ионообменного разделения на полимерных ионитах (ионообменных смолах). Полимерные иониты представляют собой аморфные

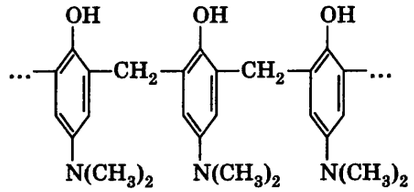
полимеры с сетчатой структурой, содержащие ионные группы кислотного или основного характера.

Например, при конденсации *п*-фенолсульфокислоты с формальдегидом образуется полимер, содержащий группировки —SO_3H; полимеры такого типа получили название *катионитов*:



фрагмент катионита

Если же в конденсацию с формальдегидом вводят, например, *п*-диметиламинофенол, то в полимерной цепи будут содержаться основные группировки —$N(CH_3)_2$. Ионообменные смолы такого типа называются *анионитами*:

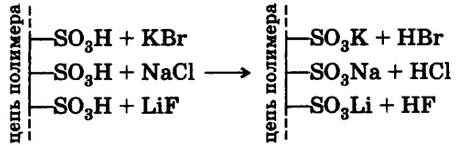


фрагмент анионита

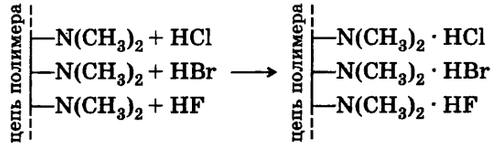
Выпускаемые промышленностью ионообменные смолы представляют собой мелкие гранулы полимера, нерастворимые в воде, но набухающие в водных растворах.

В качестве примера использования ионообменных смол рассмотрим, как с их помощью получают полностью обессоленную воду.

При пропускании водного раствора, содержащего соли, через катионит протоны сульфогрупп обмениваются на содержащиеся в растворе катионы, в результате чего все катионы оказываются связанными катионитом, а в растворе остаются только анионы в форме кислот:



Если этот раствор пропускать теперь через анионит, то все кислоты будут связаны диметиламиногруппами и в результате будет получена обессоленная вода:



Такого рода процессы применяются для разделения и очистки аминокислот, алкалоидов, фармацевтических препаратов.

Ионообменники регенерируют, обрабатывая их кислотами (для катионитов) или щелочами (для анионитов).

15. Синтетическое волокно

Такие природные волокнистые материалы (натуральные волокна), как шелк и шерсть, являются белковыми веществами (см. гл. 22). Их молекулы построены из длинных цепей аминокислот, которые связаны между собой амидными связями.

В настоящее время широкое применение получили синтетические аналоги этих веществ на основе полиамидов. В полиамидах фрагменты, образующие макромолекулы, связаны между собой так же, как и аминокислоты в молекуле белка (шерсти), т. е. амидными связями. Из таких полимеров наибольшее промышленное применение получили анид (найлон), представляющий собой продукт поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

$$HOOC—(CH_2)_4—CO\boxed{OH + H}NH—(CH_2)_6—NH\boxed{H} + \ldots$$

$$\ldots + \boxed{HO}OC—(CH_2)_4—CO\boxed{OH + H}NH—(CH_2)_6—NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC(CH_2)_4CO—[NH(CH_2)_6NHOC(CH_2)_4CO]_n—NH(CH_2)_6NH_2 + m H_2O$$

и капрон (перлон), являющийся продуктом поликонденсации ω-аминокапроновой кислоты (см. гл. 22):

$$H_2N—(CH_2)_5—CO\boxed{OH + H}NH—(CH_2)_5—CO\boxed{OH} +$$
$$+ \boxed{H}NH—(CH_2)_5—CO\boxed{OH} + \ldots \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NH_2(CH_2)_5—CO—[NH—(CH_2)_5—CO]_n—NH(CH_2)_5—COOH + m H_2O$$

Пропуская под давлением расплав найлона или капрона через фильеры с мельчайшими отверстиями, получают волокна, превосходящие по прочности натуральные.

Полиамидные волокна применяются в производстве корда авто- и авиапокрышек, для изготовления прочных и негниющих рыболовных сетей и т. д.

В последнее время разработаны методы, позволяющие получать нить волокна прямо с поверхности раздела фаз, где и происходит реакция поликонденсации (например, бензольного раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты и водного раствора гексаметилендиамина).

Структурой, сходной с полиамидами, обладают и полиэфиры. Поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля получают полиэфирное волокно *лавсан* (*терилен* — Англия, *дакрон* — США):

$$\ldots + HO\boxed{OC}-C_6H_4-CO\boxed{OH + H}O-CH_2-CH_2-O\boxed{H +}$$

$$+ HO\boxed{OC}-C_6H_4-CO\boxed{OH + H}O-CH_2CH_2-OH + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOCC_6H_4CO-[-O-CH_2CH_2-OCO-C_6H_4-CO-]_n-OCH_2CH_2O$$

16. Непредельные карбоновые кислоты

Состав непредельных одноосновных кислот с одной двойной связью можно выразить общей формулой $C_nH_{2n-1}COO$ Как и для любых бифункциональных соединений, для них характерны реакции как кислот, так и олефинов. α, β-Непредельные кислоты несколько превосходят по силе соответствующие жирные кислоты, так как двойная связь, находящаяся рядом с карбоксильной группой, усиливает ее кислотные свойства.

Акриловая кислота. Простейшая непредельная одноосновная кислота $CH_2{=}CH-COOH$ может быть получена мягким окислением акролеина:

$$CH_2{=}CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{O} CH_2{=}CH-COOH$$

а также окислением аллилового спирта $CH_2{=}CH-CH_2OH$ гидролизом нитрила акриловой кислоты $CH_2{=}CH-CN$.

В технике акриловую кислоту получают из этиленоксида и синильной кислоты через этиленциангидрин:

$$\underset{\text{этиленоксид}}{H_2C\underset{O}{\diagdown\!\!\!\diagup}CH_2} + HCN \longrightarrow \underset{\text{этиленциангидрид}}{H_2C(OH)-CH_2CN} \xrightarrow[HOH]{H^+}$$

$$\longrightarrow \underset{\beta\text{-оксипропионовая кислота}}{H_2C(OH)-CH_2-COOH} \xrightarrow{-HOH} CH_2{=}CH-COOH$$

Акриловая кислота (т. пл. 13 °С, т. кип. 140 °С) легко полимеризуется, давая высокомолекулярную полиакриловую кислоту:

$$n\underset{COOH}{CH}{=}CH_2 \longrightarrow \ldots -\underset{COOH}{CH}-CH_2-\underset{COOH}{CH}-CH_2-\underset{COOH}{CH}-CH_2- \ldots$$

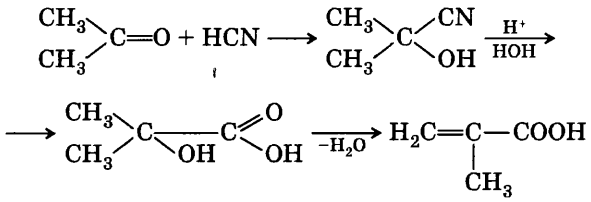
Полимерные эфиры акриловой кислоты применяются для получения пленкообразующих веществ, связующих веществ и пластических масс.

Нитрил акриловой кислоты — жидкость (т. кип. 78 °С), получается дегидратацией оксинитрила или присоединением синильной кислоты к ацетилену в присутствии солей меди(I):

$$HC{\equiv}CH + H-CN \longrightarrow CH_2{=}CH-CN$$

Акрилонитрил производится химической промышленностью в больших количествах, так как он является одним из исходных мономеров для получения важных высокополимерных синтетических материалов. Путем полимеризации акрилонитрила или сополимеризации его с некоторыми другими мономерами получают ценные синтетические волокна, заменяющие шерсть (нитрон — Россия, орлон, акрилан — США и др.). Сополимеризацией акрилонитрила с бутадиеном получают бензостойкие синтетические каучуки, а тройной сополимер на основе бутадиена, стирола и акрилонитрила дает особо прочные пластмассы.

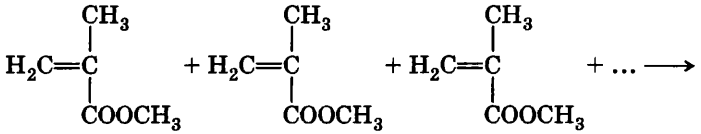
Метакриловая кислота (2-метилпропеновая) (т. пл. 16 °С, т. кип. 160 °С). Ее получают отщеплением воды от α-оксиизомасляной кислоты (которую, в свою очередь, получают из ацетона циангидринным синтезом):

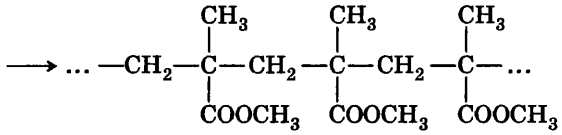


метакриловая кислота

Полимеры на основе ее сложных эфиров, например метилметакрилата, применяют для производства прозрачных стекловидных пластических масс — органического стекла (плексиглас).

Полимеризацию можно выразить следующей схемой:





При сухой перегонке полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот происходит обратный процесс деполимеризации с образованием исходных мономеров.

Синтетические материалы на основе полимеров производных акриловой и метакриловой кислот. Акриловая, а также метакриловая кислоты в присутствии органических или неорганических пероксидов и кислорода легко полимеризуются при температурах ниже 100 °С. Полимеры акриловой (так же, как метакриловой) кислоты и ее производных (сложные эфиры, нитрилы, амиды) называются *полиакрилатами*. Это обширный и разнообразный класс пластических масс, имеющий большое техническое значение. Полимеры производных акриловой кислоты бесцветны, светостойки и прозрачны; некоторые из них представляют собой твердые упругие стекла; другие — более мягкие, каучукоподобные, даже воскообразные вещества.

В различных областях техники и быта наибольшее применение получили полиакрилатные стекла. Ценным техническим свойством полиакрилатов является способность пропускать

ультрафиолетовые лучи: кварцевое стекло пропускает 100% ультрафиолетовых лучей, полиметилметакрилатное — 73,5, зеркальное силикатное — 3, обычное силикатное — 0,6%.

Органическое стекло в 10 раз прочнее силикатного по отношению к удару, легко поддается механической обработке и обладает значительно меньшей плотностью. Недостатком его является невысокая твердость.

Акриловые водные эмульсии (типа латекса) применяются в производстве липких медицинских пластырей, для получения немнущихся тканей и входят в состав композиций при производстве искусственной кожи. Они используются как покрытия для металла и дерева, а также в промышленности строительных материалов для придания водонепроницаемости бетону, в качестве грунтовки при внутренней окраске стен, для пропитки пористых строительных материалов и т. д.

Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты. Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ в виде глицеринового эфира чрезвычайно распространена в природе. Ее строение выражается формулой

$$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$

Олеиновая кислота — бесцветная маслянистая жидкость, легче воды, на холоду затвердевает в игольчатые кристаллы, плавящиеся при 14 °С. На воздухе она быстро окисляется и желтеет.

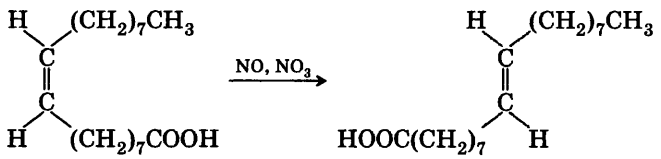
Молекула олеиновой кислоты способна присоединять два атома галогена:

$$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH + Br_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3—(CH_2)_7—CHBr—CHBr—(CH_2)_7COOH$$

9,10-дибромстеариновая кислота

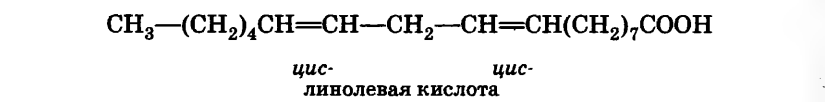
В присутствии катализаторов, например Ni, олеиновая кислота присоединяет два атома водорода, переходя в стеариновую кислоту.

Олеиновая кислота представляет собой *цис*-изомер (все природные непредельные высокомолекулярные кислоты, как правило, относятся к *цис*-ряду). При действии на олеиновую кислоту оксидов азота она превращается в твердую элаидиновую кислоту, являющуюся *транс*-изомером:

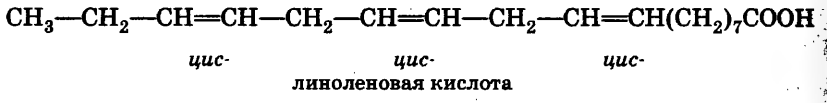


олеиновая кислота (т. пл. 14 °С) — элаидиновая кислота (т. пл. 52 °С)

Линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ кислоты еще более ненасыщены, чем олеиновая кислота. В виде сложных эфиров с глицерином — *глицеридов* — они являются главной составной частью льняного и конопляного масел:



цис- *цис*-
линолевая кислота



цис- *цис*- *цис*-
линоленовая кислота

В молекуле линолевой кислоты две двойные связи. Он может присоединять четыре атома водорода или галогена. В молекуле линолевой кислоты три двойные связи, поэтому она присоединяет шесть атомов водорода или галогена. Об кислоты, присоединяя водород, переходят в стеариновую кис лоту.

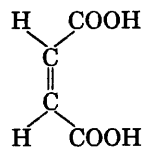
Сорбиновая кислота $CH_3(CH{=}CH)_2{-}COOH$. Она имее две сопряженные друг с другом и с карбоксильной группо двойные связи, имеющие *транс*-конфигурацию; является пр красным консервантом для многих пищевых продуктов: овощ ных консервов, сыра, маргарина, фруктов, рыбных и мясны продуктов.

Малеиновая и фумаровая кислоты. Простейшими п двухосновных кислот, содержащих этиленовую связь, являю ся два структурных изомера:

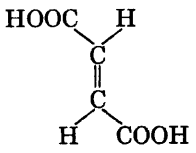
этилен-1,1-дикарбоновая, или метиленмалоновая, кислота (2-метиленпропандиовая)

этилен-1,2-дикарбоновая кислота (бутендиовая)

Кроме того, для второй из этих кислот возможны две пространственные конфигурации:



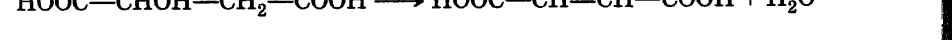
цис-форма, *Z*-изомер (малеиновая кислота)



транс-форма, *E*-изомер (фумаровая кислота)

Фумаровая кислота содержится во многих растениях: особенно часто она встречается в грибах. Название ее происходит от растения Fumaria officinalis (дымянка). Кроме того, фумаровую кислоту получают особым брожением сахаристых веществ под действием грибка Aspergillus fumaricus. Малеиновая кислота в природе не найдена.

Обе кислоты обычно получают при нагревании яблочной (оксиянтарной) кислоты:



При медленном, осторожном нагревании получается главным образом фумаровая кислота; при более сильном нагревании и при перегонке яблочной кислоты получается малеиновая кислота.

Фумаровая и малеиновая кислоты различаются по физическим свойствам, хотя имеют одинаковую брутто-формулу и обе двухосновны (табл. 32).

Таблица 32. **Физико-химические свойства фумаровой и малеиновой кислот**

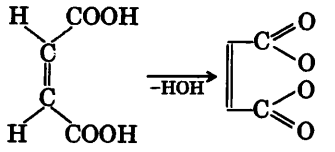
Кислота	Т. пл., °С	Растворимость в воде, г/л	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	Физиологическое действие
Малеиновая	130	500	2,0	5,6	Ядовита
Фумаровая	287	7	3,0	4,5	Не ядовита

Как фумаровая, так и малеиновая кислота при восстановлении дают одну и ту же янтарную кислоту:

и присоединяют воду с образованием яблочной кислоты:

$$HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH \xrightarrow{H_2O} HOOC{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

Малеиновая и фумаровая кислоты различаются и по химическим свойствам: так, малеиновая кислота при нагревании легко превращается в малеиновый ангидрид, а при нагревании фумаровой кислоты превращение ее в малеиновый ангидрид идет гораздо труднее:

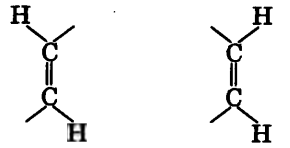


малеиновая кислота — малеиновый ангидрид

Естественно предположить, что та из кислот, которая легко дает ангидрид и снова образуется при его гидролизе, является *цис*-кислотой.

Малеиновая кислота, что вообще характерно для *цис*-изомеров, термодинамически менее устойчива, чем фумаровая: при каталитическом действии иода, азотистой кислоты или света она превращается в фумаровую с выделением теплоты; фумаровая кислота может быть изомеризована в малеиновую при освещении ультрафиолетовым светом.

С развитием ПМР-спектроскопии решение вопроса о принадлежности соединения к *цис*- или *транс*-ряду в некоторых случаях значительно упростилось. Дело в том, что константа спин-спинового расщепления *транс*-протонов (13—21 Гц) значительно больше, чем для *цис*-протонов (5—16 Гц):

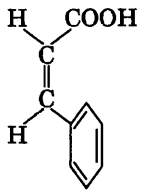


J = 13—21 Гц J = 5—16 Гц

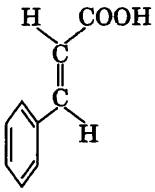
и достаточно получить спектр ПМР для надежного отнесения соединения к *цис*- или *транс*-ряду.

17. Непредельные ароматические карбоновые кислоты

Простейшими представителями этого подкласса соединений являются *цис*- и *транс*-коричные (β-фенилакриловые) кислоты:



цис-коричная кислота



транс-коричная кислота

Как у фумаровой и малеиновой кислот, у коричной кислоты *цис*-изомер термодинамически менее устойчив, чем *транс*-изомер.

Коричные кислоты получают так называемой реакцией конденсации Перкина, нагревая бензальдегид с ацетангидридом в присутствии безводного ацетата натрия:

$$2C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CH{=}CH{-}COOH$$

Механизм реакции близок к механизму кротоновой конденсации.

ГЛАВА 18

Липиды

К липидам относятся жиры и жироподобные вещества растительного и животного происхождения. Обычно их разделяют на две подгруппы: простые липиды — жиры и сложные липиды, к которым относятся фосфатиды, цереброзиды и фосфосфингозиды. В биохимии к липидам часто относят и свободные длинноцепочечные кислоты жиров, стерины, воски и некоторые другие растворимые в неполярных растворителях органические соединения неполимерной структуры.

Окислительное расщепление запасных жиров — универсальный биохимический процесс, протекающий во всех живых организмах и поставляющий энергию, необходимую для жизнедеятельности. Такие запасные жиры или жиры депо наряду с белками и сахарами — один из трех основных питательных компонентов для млекопитающих.

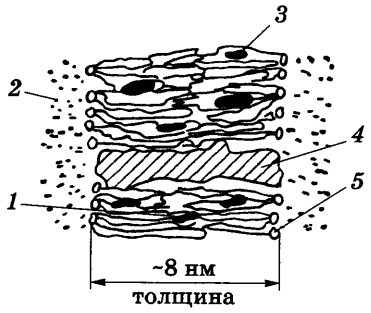


Рис. 73. Разрез бимолекулярного слоя липидов клеточной мембраны:
1 — углеводородный фрагмент длинноцепочечной кислоты; *2* — вода и ионы; *3* — молекулы холестерина; *4* — белковая субчастица; *5* — полярные группы

В последние годы выявлена крайне важная роль сложных липидов в функционировании клеточных мембран. Все клеточные мембраны, помимо белка и полисахаридов, содержат от 20 до 75% полярных и нейтральных липидов (фосфолипиды, сфинголипиды, гликосфингозиды, холестерин и жирные кислоты). Липиды образуют бимолекулярный слой толщиной около 5 нм с полярными группами по обе стороны слоя, в которой вкраплены белковые субчастицы и структурированная вода. Этот слой регулирует обмен веществ в клетках, определяя проницаемость мембран для ионов, неэлектролитов и воды (рис. 73, см. далее разд. 10).

1. Жиры

Природные животные и растительные жиры (растительные жиры называются обычно *маслами*) состоят главным образом из глицеридов (сложные эфиры глицерина и различных органических кислот, в основном C_{10}—C_{18}). Жиры содержат две или три главные кислоты и некоторые другие кислоты в меньшем количестве. Так как спирт во всех природных жирах один и тот же — глицерин, наблюдаемые между жирами различия обусловлены исключительно органическими кислотами. Запасные жиры или жиры депо — один из метаболических энергетических резервов живых систем.

2. Кислоты жиров

Кислоты, содержащиеся в природных жирах, являются монокарбоновыми с нормальной цепью и четным числом атомов углерода (табл. 33). Исключение составляют изовалериановая кислота и ряд циклических кислот, содержащихся в некоторых весьма редко встречающихся жирах.

Для разделения смесей кислот, выделенных из жиров гидролизом, применяют разнообразные методы, например кристаллизацию при низкой температуре, образование комплексов с мочевиной и с циклическими декстринами (клатратное разделение — см. гл. 4), противоточную экстракцию и хроматографию в различных формах, но главным образом хроматографию на бумаге и газожидкостную хроматографию. Последний метод наиболее перспективен.

Из всех непредельных кислот, содержащихся в природных жирах, наиболее распространена олеиновая кислота. В очень многих жирах олеиновая кислота составляет больше половины от общей массы кислот, и лишь в немногих жирах ее содержится меньше 10%; олеиновая кислота присутствует во всех исследованных жирах. Две другие непредельные кислоты — линолевая и линоленовая — также очень широко распространены, хотя они присутствуют в значительно меньшем количе-

Таблица 33. **Важнейшие кислоты, выделенные из природных жиров**

Кислота	Число атомов углерода в цепи	Формула
		Предельные (жирные) кислоты
Капроновая	C_6	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Каприловая	C_8	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Каприновая	C_{10}	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Лауриновая	C_{12}	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Миристиновая	C_{14}	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Пальмитиновая	C_{16}	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Стеариновая	C_{18}	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Арахиновая	C_{20}	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
		Непредельные кислоты
Олеиновая	C_{18}	$CH_3(CH_2)_7\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$
Линолевая	C_{18}	$CH_3(CH_2)_4\overset{13}{C}H{=}\overset{12}{C}HCH_2\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$
Линоленовая	C_{18}	$CH_3CH_2\overset{16}{C}H{=}\overset{15}{C}HCH_2\overset{13}{C}H{=}\overset{12}{C}HCH_2\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$
Элеостеариновая	C_{18}	$CH_3(CH_2)_3\overset{14}{C}H{=}\overset{13}{C}H\overset{12}{C}H{=}\overset{11}{C}H\overset{10}{C}H{=}\overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$
Эруковая	C_{22}	$CH_3(CH_2)_7\overset{14}{C}H{=}\overset{13}{C}H(CH_2)_{11}COOH$

стве, чем олеиновая кислота. В заметных количествах линолевая и линоленовая кислоты содержатся в растительных маслах; для животных организмов они являются незаменимыми кислотами (см. гл. 22, разд. 10). В природе непредельные кислоты встречаются только в *цис*-форме.

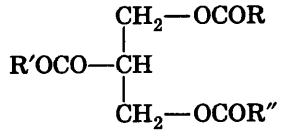
Из предельных кислот пальмитиновая кислота почти так же широко распространена, как и олеиновая. Она присутствует во всех жирах, причем некоторые содержат ее 15—50% от общего содержания кислот. Широко распространены стеариновая и миристиновая кислоты. Стеариновая кислота содержится в большом количестве (25% и более) только в запасных жирах некоторых млекопитающих (например, в овечьем жире) и в жирах некоторых тропических растений, например в масле какао.

Целесообразно разделять кислоты, содержащиеся в жирах, на две категории: главные и второстепенные кислоты. Главными кислотами жира считаются кислоты, содержание которых в жире превышает 10%.

Природные жиры классифицируют на основании содержащихся в них главных кислот. Интересно, что эта классификация совпадает с классификацией жиров по их биологическому происхождению. Иными словами, жиры, содержащиеся в биологически родственных организмах, часто имеют химическое сходство.

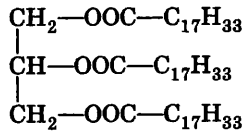
3. Строение глицеридов

Глицериды имеют следующую общую формулу:

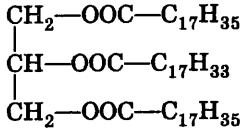


где R, R′, R″ — углеводородные радикалы.

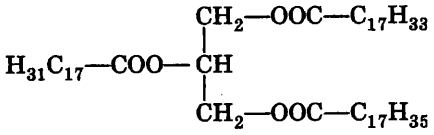
Три гидроксила глицерина могут быть этерифицированы либо только одной кислотой, например пальмитиновой или олеиновой, либо двумя или тремя различными кислотами:



триолеин (глицерид с одним типом ацила)



олеодистеарин (глицерид с двумя типами ацилов)



олеопальмитостеарин (глицерид с тремя разными ацилами)

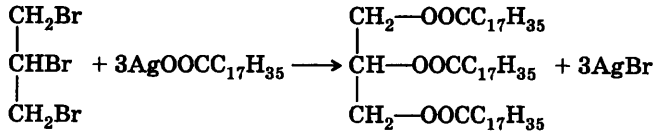
Как уже отмечалось выше, большинство жиров содержит две или три главные кислоты и некоторые другие кислоты в меньшем количестве. Все кислоты распределены таким образом, что образуется по возможности большее число смешанных глицеридов («принцип равномерного распределения»). Иными словами, каждая молекула глицерида стремится к наиболее

гетерогенному составу. Так, например, масло какао, содержащее в качестве основных кислот пальмитиновую, стеариновую и олеиновую примерно в равном молярном соотношении, состоит в большей степени (55%) из олеопальмитостеарина, тогда как трипальмитин, тристеарин и триолеин содержатся в незначительных количествах. Оливковое масло, несмотря на то что оно содержит высокий процент олеиновой кислоты (80% от общего количества кислот), содержит всего 30% триолеина наряду с 45% диолеинов с предельной кислотой (пальмитиновой и стеариновой) и 25% линолеодиолеинов.

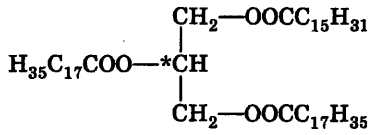
Различное распределение кислот в глицеридах объясняет некоторые различия в физических свойствах жиров. Так, масло какао и овечий жир содержат в качестве главных кислот пальмитиновую, стеариновую и олеиновую примерно в равных количествах, и все же они обладают разными свойствами. Масло какао плавится при низкой температуре (34 °С), и оно рассыпчато, в то время как овечий жир, плавящийся при более высокой температуре (44—49 °С), жирный на ощупь и густой. Первое ведет себя как индивидуальное вещество, а второй — как сложная смесь.

Выделение чистых глицеридов — сложная операция, требующая применения специальной техники, например дробной кристаллизации при низких температурах.

Впервые глицериды синтетически были получены Бертло (1854) нагреванием до 200 °С смеси глицерина с жирными кислотами в присутствии минеральных кислот. Если в этом синтезе применять смесь кислот, то получается сложная смесь смешанных глицеридов. Позднее глицериды получил Вюрц (1859), нагревая 1,2,3-трибромпропан с серебряными солями жирных кислот:



Глицериды, содержащие два различных концевых кислотных остатка, обладают асимметрическим атомом углерода и, следовательно, могут быть оптически деятельными (см. гл. 20):



4. Физические свойства жиров

Как правило, жиры не выдерживают перегонки и разлагаются, даже если их перегоняют при пониженном давлении.

Температура плавления, а соответственно и консистенция жиров зависят от строения кислот, входящих в их состав. Твердые жиры, т. е. жиры, плавящиеся при сравнительно высокой температуре, состоят преимущественно из глицеридов предельных кислот (стеариновая, пальмитиновая), а в маслах, плавящихся при более низкой температуре и представляющих собой густые жидкости, содержатся значительные количества глицеридов непредельных кислот (олеиновая, линолевая, линоленовая).

Для многих глицеридов характерно наличие «двойной температуры плавления». Так, чистый тристеарин плавится при 71 °С. Однако если тристеарин расплавить и затем резко охладить, то при повторном нагревании он плавится сначала при 55 °С, затем затвердевает и снова плавится при 71 °С. Удалось установить также существование и третьей точки плавления. Это явление обусловлено наличием для тристеарина трех полиморфных кристаллических форм с различной температурой плавления: устойчивая β-форма (71,5 °С); β′-форма (65 °С) и α-форма (54,5 °С).

Так как природные жиры представляют собой сложные смеси смешанных глицеридов, они плавятся не при определенной температуре, а в определенном температурном интервале, причем предварительно они размягчаются. Для характеристики жиров применяется, как правило, *температура затвердевания*, которая не совпадает с температурой плавления — она несколько ниже. Некоторые природные жиры — твердые вещества; другие же — жидкости (масла). Температура затвердевания изменяется в широких пределах: −27 °С у льняного масла, −18 °С у подсолнечного, 19—24 °С у коровьего и 30—38 °С у говяжьего сала.

Температура затвердевания жира обусловлена характером составляющих его кислот: она тем выше, чем больше содержание предельных кислот.

Жиры растворяются в эфире, полигалогенопроизводных, в сероуглероде, в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле) и в бензине. Твердые жиры трудно растворимы в петролейном эфире; нерастворимы в холодном спирте. Жиры нерастворимы в воде, однако они могут образовывать эмульсии, которые стабилизируются в присутствии таких поверхностно-активных веществ (эмульгаторов), как белки, мыла и некоторые

сульфокислоты, главным образом в слабощелочной среде. Природной эмульсией жира, стабилизированной белками, является молоко.

5. Аналитическая характеристика жиров

Кроме температуры плавления и затвердевания, для характеристики жиров применяются следующие величины: кислотное число, число омыления, иодное число.

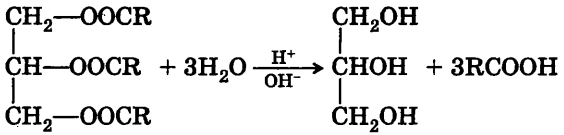
Природные жиры нейтральны. Однако при переработке или хранении вследствие процессов гидролиза или окисления образуются свободные кислоты, количество которых непостоянно. *Кислотное число* представляет собой число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Число омыления равно числу миллиграммов гидроксида калия, расходующихся при омылении 1 г жира кипячением последнего с избытком гидроксида калия в спиртовом растворе. Число омыления чистого триолеина равно 192. Высокое число омыления указывает на присутствие кислот с «меньшими молекулами». Малые числа омыления указывают на присутствие более высокомолекулярных кислот или же неомыляемых веществ.

Иодное число выражается числом граммов иода, которое может присоединяться по двойным связям к 100 г жира. Для определения иодного числа применяют растворы хлорида иода ICl, бромида иода IBr или иода в растворе сулемы, которые более реакционноспособны, чем сам иод. Иодное число является мерой ненасыщенности кислот жиров. Оно важно для оценки качества высыхающих масел.

6. Химические свойства жиров

Гидролиз. Среди реакций жиров особое значение имеет гидролиз, который можно осуществить как кислотами, так и основаниями (щелочной гидролиз называют омылением):



Гидролиз жиров идет постепенно; например, при гидролизе тристеарина получается сначала дистеарин, затем моностеарин и, наконец, глицерин и стеариновая кислота.

Практически гидролиз жиров производят или перегретым паром, или же нагреванием в присутствии серной кислоты или щелочей. Превосходными катализаторами гидролиза жиров являются сульфокислоты, получаемые сульфированием смеси непредельных жирных кислот с ароматическими углеводородами (*контакт Петрова*). В семенах клещевины находится особый фермент — *липаза*, ускоряющий гидролиз жиров. Липаза широко применяется в технике для каталитического гидролиза жиров.

Реакции присоединения. Двойные связи непредельных кислот, входящих в состав жира, могут быть прогидрированы каталитическим путем, они присоединяют бром и иод.

В связи с тем что твердых жиров не хватает для технического использования и пищевых целей, большое техническое значение приобрело превращение более дешевых жидких жиров в твердые. Это превращение осуществляется путем каталитического гидрирования двойных связей кислот жидких жиров, при этом жидкие ненасыщенные жиры переходят в твердые насыщенные, поэтому процесс называют также отверждением жиров. В качестве сырья применяют жир морских млекопитающих и растительные масла — подсолнечное, хлопковое и др. Гидрирование проводится в жидкой фазе при 160—200 °С и 2—15 атм в присутствии никелевых катализаторов. Продукты гидрирования известны под различными названиями (салолин, саломас и др.).

Гидрогенизированные жиры сходны во всех отношениях с природными твердыми жирами. Гидрогенизацией некоторых распространенных растительных масел (масло земляного ореха, хлопковое, соевое) получают пищевые жиры. Так, искусственное масло, или маргарин, представляет собой эмульсию гидрогенизированного растительного жира в молоке; он имеет вид, консистенцию, запах и вкус сливочного масла. Запах и вкус придаются предварительным брожением молока с особыми видами молочных бактерий, вызывающих частичное окисление и синтезирующих диацетил — основное душистое вещество сливочного масла. Иногда прибавляют и синтетический диацетил. Для стабилизации эмульсии в маргарин вводят также природные эмульгаторы, такие, как яичный желток или лецитин, выделенный из желтка или сои.

Прогоркание. Многие жиры при стоянии на воздухе прогоркают — приобретают неприятный вкус и запах. Различают два типа прогоркания — гидролитическое и окислительное. Гидролитические изменения в жире происходят под действием ферментов или микроорганизмов, приводя к образованию свободных жирных кислот. Если эти кислоты обладают короткой цепью (например, если образуется масляная кислота), то жиры приобретают прогорклый запах и вкус. Этот тип прогоркания характерен для коровьего масла.

Наиболее распространен окислительный тип прогоркания. Окисление молекулы жира приводит к образованию ряда альдегидов и кетонов с короткой цепью, которые также имеют неприятный запах и вкус. Для этого процесса необходимо присутствие кислорода воздуха. Повышение температуры, свет, влажность и воздух ускоряют процесс. Предотвращение прогоркания растительного комбижира, применяемого в производстве печений, кондитерских изделий и других пищевых продуктов, в течение долгого времени оставалось важной проблемой. Решению этой проблемы способствовали современные способы упаковки, но еще больший вклад внесло применение антиоксидантов, замедляющих окисление жиров. Эти соединения обычно являются полифенолами, хинонами или катехинами (см. гл. 23, разд. 10). Растительные комбижиры, поступающие в продажу, не прогоркают благодаря присутствию в них антиоксидантов.

Полимеризация масел. Весьма важными являются реакции автоокисления и полимеризации масел. По этому признаку растительные масла делятся на три категории: высыхающие, полувысыхающие и невысыхающие.

Высыхающие масла в тонком слое обладают способностью образовывать на воздухе эластичные, блестящие, гибкие и прочные пленки, нерастворимые в органических растворителях, устойчивые к внешним воздействиям. На этом свойстве основано использование этих масел для приготовления лаков и красок. Наиболее часто применяемые высыхающие масла приведены в табл. 34.

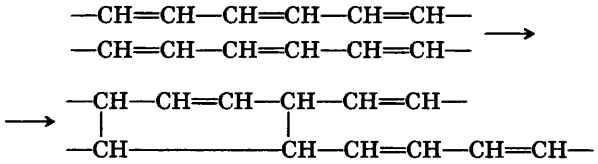
Таблица 34. **Характеристики высыхающих масел**

Масло	Иодное число	Содержание жирных кислот, %					
		пальмитиновая	стеариновая	олеиновая	линолевая	линоленовая	элеостеариновая
Тунговое	160—180	4,0	1,5	15,0	—	—	79,5
Льняное	170—185	5,0	3,5	5,0	61,5	25,0	—
Периллевое	180—206	7,5	—	8,0	38,0	46,5	—

Основной характерной чертой высыхающих масел является высокое содержание непредельных кислот. Для оценки качества высыхающих масел применяют иодное число (оно должно быть не менее 140).

Процесс высыхания масел заключается в окислительной полимеризации. Все ненасыщенные эфиры жирных кислот и их глицериды окисляются на воздухе. По-видимому, процесс окисления представляет собой цепную реакцию, приводящую к неустойчивой гидроперекиси, которая разлагается с образованием окси- и кетокислот.

Установлено, что непредельные кислоты с сопряженными двойными связями полимеризуются и по механизму диенового синтеза:



Высыхающие масла, содержащие глицериды ненасыщенных кислот с двумя или тремя двойными связями, служат для приготовления олифы. Для получения олифы льняное масло нагревают до 250—300 °С в присутствии *сиккативов*, т. е. веществ, каталитически ускоряющих окисление. Обычно это соединения свинца (глет, сурик) или марганца (пиролюзит и др.).

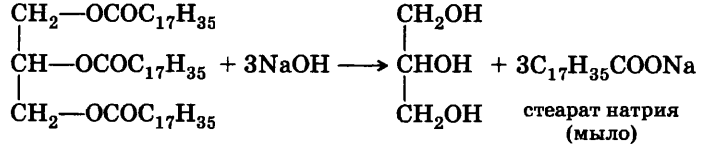
Полувысыхающие масла (подсолнечное, хлопковое) отличаются от высыхающих меньшим содержанием непредельных кислот (иодное число 127—136).

Невысыхающие масла (оливковое, миндальное) имеют иодное число ниже 90 (например, для оливкового масла 75—88).

7. Мыла и детергенты

Омыление жиров с помощью гидроксида натрия или гидроксида калия проводится главным образом при получении мыла.

Мыла представляют собой щелочные соли высших жирных кислот:



В промышленности в качестве исходных веществ для их получения применяются животные жиры (сало низких сортов), хлопковое, пальмовое, кокосовое масла, гидрогенизированные жиры. При нагревании их с гидроксидом натрия обра-

зуется густой раствор («мыльный клей»), содержащий глицерин и соли жирных кислот. Затем к еще горячей жидкости прибавляют поваренную соль — «высаливают» натриевое мыло.

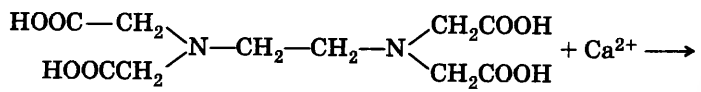
Натриевые мыла после застывания представляют собой твердую массу и называются *ядровыми мылами*. Мягкие, или жидкие, мыла являются обычно калиевыми мылами. Их получают из менее ценных жиров (льняного, конопляного масла, ворвани) путем омыления гидроксидом калия, но при этом не производят технически слишком дорогого выделения калиевых солей жирных кислот, в результате чего калиевые мыла содержат еще воду и глицерин.

Все мыла, являясь щелочными солями слабых кислот, в воде частично гидролизуются с образованием свободной жирной кислоты и гидроксида щелочного металла, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:

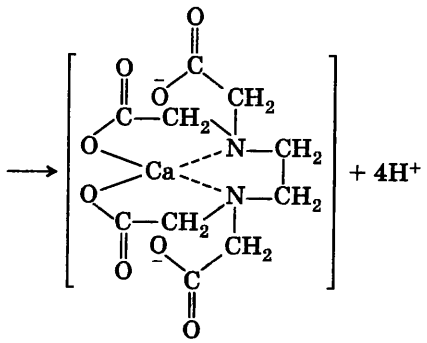
$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftarrows C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

При добавлении натриевого мыла к жесткой воде ионы кальция и магния замещают ионы натрия, образуя нерастворимые и поэтому не обладающие моющим действием кальциевые и магниевые мыла. Поэтому моющая способность мыла в жесткой воде значительно снижается.

Одним из способов смягчения «жесткой» (содержащей ионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+}) воды является обработка ее хелатирующими агентами. Чаще всего используют ЭДТА — этилендиаминтетрауксусную кислоту, которая связывает, например, Ca^{2+} в устойчивый растворимый в воде хелат:



ЭДТА



В продаже под различными названиями имеются моющие средства (детергенты), заменители мыл, представляющие собой, например, смесь натриевых солей эфиров серной кислоты и высших спиртов (главным образом лаурилового и цетилового): $R—SO_3Na$, где R — от C_{10} до C_{16}. Эти соединения (а также часто применяемые для этих целей алкансульфонаты $R—SO_3Na$, где R — от C_{10} до $_{16}$) можно использовать и в жесткой воде, так как они не образуют нерастворимых соединений с кальцием и магнием; они не обладают сильными щелочными свойствами и поэтому не повреждают тканей. Значительные количества детергентов употребляются при флотации руд и в других отраслях промышленности, все детергенты и мыла относятся к классу поверхностно-активных соединений.

Мыла и детергенты представляют собой эмульгирующие вещества, превращающие смесь масла и воды в устойчивую эмульсию. Моющая способность мыл и детергентов зависит от их эмульгирующих свойств, а также от способности понижать поверхностное натяжение. Благодаря эмульгированию находящиеся на коже или на одежде жиры и масла, впитывающие в себя грязь, можно удалить водой. Дестабилизация или стабилизация масляно-водных эмульсий мылами и детергентами называется *детергенцией*.

Углеводородная часть молекулы мыла, или «хвост», имеет тенденцию растворяться в капле масла, в то время как карбоксильная группа, или «голова», притягивается к водной фазе. Вследствие этого поверхность каждой капли масла приобретает отрицательный заряд и стремится оттолкнуться от других таких же капель масла, что приводит к образованию устойчивой эмульсии (рис. 74).

Молекула любого детергента должна иметь гидрофильную группу, подобную карбоксильной группе, и длинную углеводо-

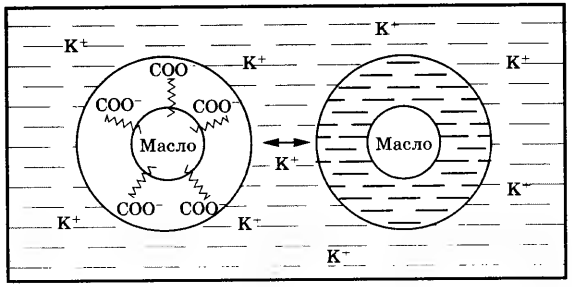


Рис. 74. Схема стабилизации водно-масляной эмульсии детергентом

родную цепь. В зависимости от природы и заряда гидрофильной группы различают анионные и катионные детергенты. Свойства мыла или детергента заметно изменяются и в зависимости от природы противоположно заряженного иона, свободно перемещающегося в водной среде.

Производство детергентов непрерывно растет, а доля мыл в производстве моющих и чистящих средств постоянно сокращается. Это позволит высвободить значительное количество низкокачественных жиров для питания сельскохозяйственных животных.

8. Воски

Воски состоят преимущественно из эфиров высших насыщенных или ненасыщенных одноосновных (реже — двухосновных) карбоновых кислот с высшими одноатомными (реже — двухатомными) спиртами, причем и кислоты, и спирты большей частью содержат четное число атомов углерода (C_{16}—C_{36}). Кроме того, воски всегда содержат свободные кислоты, свободные спирты и часто углеводороды. Из других веществ, постоянно сопутствующих воскам, следует отметить стерины и красящие вещества, последние относятся к классу каротиноидов.

Воски подразделяются на растительные и животные. У растений воски играют важную роль главным образом как защитное средство. Покрывая тонким слоем листья, плоды, стебли, восковой налет предохраняет растения от поражения вредителями и болезнями и от лишней потери воды.

По сравнению с глицеридами сложные эфиры восков омылению подаются труднее. Они также хуже растворимы в обычных растворителях для жиров. В воде воски нерастворимы.

Из растительных восков следует отметить карнаубский воск — воск пальмовых листьев (Бразилия), воск стеблей льна, канделильский воск (промышленный продукт).

К животным воскам относится *спермацет*. Его получают из спермацетового масла, содержащегося в черепной полости кашалота. В спермацете преобладает цетиловый эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$.

Пчелиный воск содержит спирты C_{24}—C_{34}, этерифицированные высшими кислотами (например, мерициловый эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$), углеводороды (12—17%), церотиновую кислоту $C_{25}H_{51}COOH$ и др.

Китайский воск (продукт выделения кошениловых насекомых) содержит наряду с другими эфирами цериловый эфир церотиновой кислоты $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$.

Воски находят разнообразное практическое применение. Они применяются в литографии и гальванопластике, для приготовления различных кремов и мазей, в качестве добавок к мылам, пластырям, помадам и т.

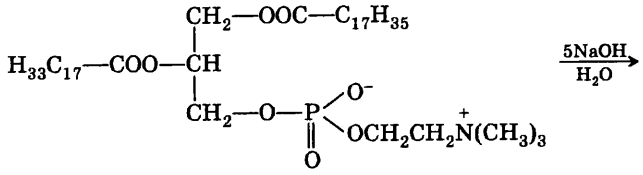
9. Сложные липиды

Ткани головного и спинного мозга и главным образом биологические мембраны содержат сложные структурные единицы, построенные из белка, холестерина и фосфолипидов — фосфатидов.

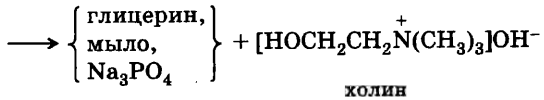
Фосфатидами называются липиды, дающие при гидролизе кроме глицерина и высших монокарбоновых кислот фосфорную кислоту и аминоспирты или другие сложные спирты. Ниже дана краткая характеристика наиболее известных фосфатидов.

Лецитины — это глицериды, в которых две спиртовые группы глицерина этерифицированы двумя, обычно разными, жирными кислотами (например, стеариновой и олеиновой) и содержат фосфохолиновую группировку, которая при гидролизе дает неорганический фосфат и четвертичное аммониевое основание — холин.

Лецитины были впервые обнаружены в желтке яйца, откуда и произошло их название (от греч. *lekithos* — желток):

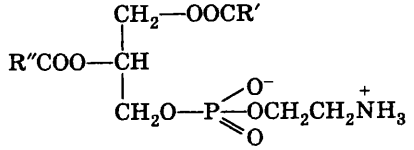


типичный лецитин



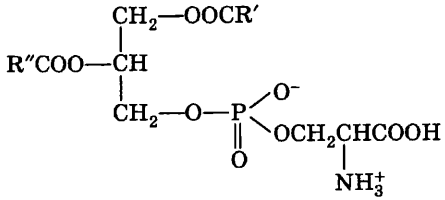
холин

Кефалины — сложные эфиры глицерина, построенные по тому же типу, что и лецитины, но в состав кефалинов вместо холина входит коламин (или этаноламин):

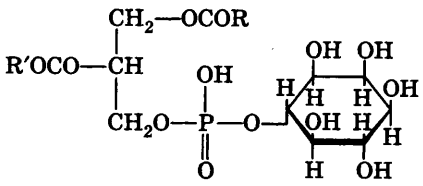


Чаще всего в состав кефалинов входят пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты. Кефалины (от греч. *kephalē* — голова) впервые были выделены из тканей головного мозга.

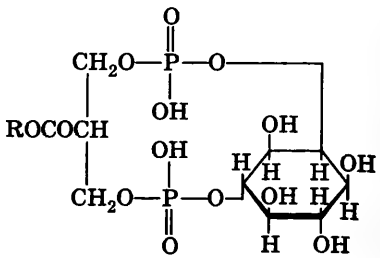
Серинфосфатиды содержат в качестве основания аминокислоту серин (гл. 22, разд. 5):



В состав *инозитфосфатидов* входит шестиатомный циклический спирт *инозит*:



монофосфоинозит

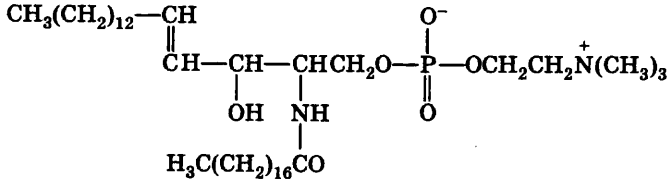


дифосфоинозит

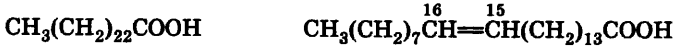
Фосфатиды имеют консистенцию воска, окрашены в белый цвет и гигроскопичны. Они являются поверхностно-активными агентами, т. е. обладают свойством накапливаться на поверхности раздела между водой и другими жидкостями и понижать поверхностное натяжение.

К классу сложных липидов относятся и некоторые жироподобные вещества: фосфосфингозиды и цереброзиды.

Фосфосфингозиды, или *сфингомиелины*, содержат жирную кислоту, фосфорную кислоту и два основания — холин и сфингозин:



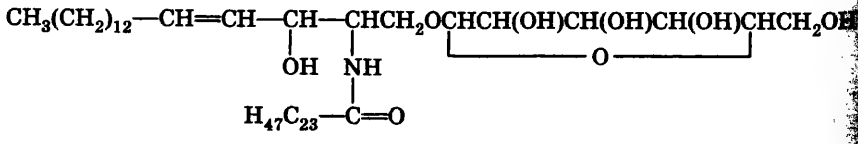
В результате гидролиза сфингомиелинов были получены только четыре кислоты: пальмитиновая, стеариновая, лигноцериновая и нервоновая (селахолевая):



лигноцериновая кислота

нервоновая кислота

Цереброзиды, или *гликосфингозиды*, являются сложными липидами и относятся к подклассу гликозидов (см. гл. 21, разд. 7). Они содержат сфингозин, жирную кислоту и сахар (*D*-глюкозу или *D*-галактозу); они отличаются формально от большинства сложных липидов тем, что не содержат фосфорную кислоту. Типы связи между структурными единицами в цереброзидах показаны в приводимой ниже формуле цереброзида — керазина:



Известны следующие жирные кислоты, входящие в состав цереброзидов: лигноцериновая, α-оксилигноцериновая (цереброновая), нервоновая и α-оксинервоновая кислоты.

10. Липиды и строение биологических мембран

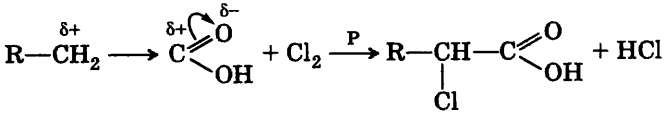
Все клетки, даже самые простые, имеют мембраны. Мембраны отделяют внутреннее содержимое клетки от окружающей среды, поэтому нарушение целостности мембраны приводит к гибели клетки. Мембраны не только сохраняют молекулы веществ, входящих в ее состав, но и реализуют специфику химического состава клеточной цитоплазмы. С помощью специальных устройств мембрана избирательно выбрасывает из клетки ненужные вещества и поглощает из окружающей среды необходимые. Главные компоненты биологических мембран живых организмов — это сложные липиды. Следует обратить внимание на то, что все сложные липиды, описанные в разд. 9, имеют характерное строение для поверхностно-активных веществ, т. е. две большие неполярные углеводородные группы и полярную часть, способную к образованию водородных связей. Таким образом, эти молекулы способны самопроизвольно агрегировать, образуя в воде бислойные структуры, составляющие основу мембраны. В состав мембранного бислоя входят и молекулы белков, и свободные жирные кислоты. Последние встраиваются в бислой так, что их «жирные хвосты» погружены внутрь, а полярные группы во внешнюю среду и контактируют с ионами натрия с внешней, а с ионами калия с внутренней стороны бислоя (см. рис. 73). Биологические мембраны не только регулируют обмен веществ в клетке, но и воспринимают химическую информацию из внешней среды с помощью специальных рецепторов. Биологические мембраны обеспечивают иммунитет клетки, нейтрализуя чужие и свои вредные вещества. Они также способны передавать информацию соседним клеткам о своем состоянии. Наконец, совсем недавно было обнаружено, что многие белки-ферменты могут «работать» только внутри мембраны, запрещая, разрешая или сопрягая ферментативные процессы.

ГЛАВА **19**

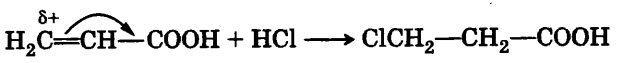
Карбоновые кислоты с некоторыми другими функциональными группами

1. Галогензамещенные карбоновые кислоты

В связи с тем что карбоксильная группа за счет отрицательного индуктивного эффекта увеличивает подвижность α-водородных атомов молекулы карбоновой кислоты, появляется возможность легко получать α-галогензамещенные карбоновые кислоты прямым галогенированием в присутствии следов фосфора:

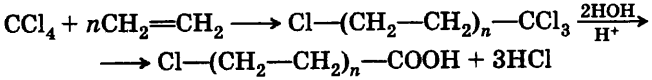


Для получения β-замещенных галогенкарбоновых кислот используют α, β-непредельные кислоты. Присоединение к ним галогеноводородов идет против правила Марковникова:

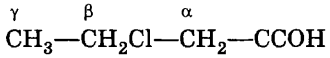


акриловая кислота — β-хлорпропионовая кислота

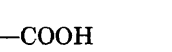
Для получения ω-замещенных кислот используют продукты теломеризации этилена и тетрахлорида углерода (см. гл. 5):



Чаще всего для простейших галогензамещенных кислот применяют рациональные названия соответственно названиям цепь углеродных атомов нумеруется буквами греческого алфавита:

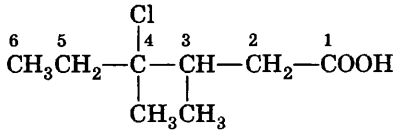


β-хлормасляная кислота



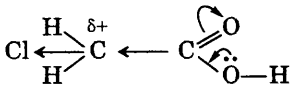
α-бромпропионовая кислота

По официальной номенклатуре ИЮПАК атом галогена называется в качестве префикса в названии соответствующей карбоновой кислоты:



3,4-диметил-4-хлоргексановая кислота

На галогензамещенных кислотах очень хорошо проследить влияние отрицательного индуктивного (−*I*)-эффекта атомов галогена. Особенно сильно влияние атомов галогена, находящихся в α-положении:

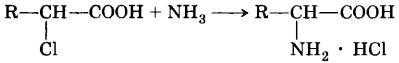


В молекуле α-хлоруксусной кислоты атом хлора вследствие (−*I*)-эффекта стягивает на себя электронную пару σ-связи Cl—C, в результате чего на атоме углерода возникает пониженная электронная плотность (δ+). Это в свою очередь вызывает сдвиг σ-электронов связи углерод — углерод в сторону α-углеродного атома и, естественно, больший сдвиг неподеленной электронной пары гидроксильного атома кислорода к углеродному атому. Итогом этого сдвига является бóльшая легкость отщепления протона от «положительного» атома кислорода и, следовательно, бóльшая кислотность α-хлоруксусной кислоты, чем уксусной. Естественно, этот эффект усиливается для дихлор-, а еще более для трихлоруксусной кислоты. Чем дальше расположен атом галогена от карбоксильной группы, тем слабее (−*I*)-эффект.

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
Уксусная...	4,7	Масляная...	4,8
Хлоруксусная...	2,8	α-Хлормасляная...	2,9
Дихлоруксусная...	1,6	β-Хлормасляная...	4,1

Атомы галогена, находящиеся в β-положении к карбоксильной группе и дальше, обладают обычной подвижностью, близкой к галогенопроизводным предельных углеводородов, и вступают в обычные реакции нуклеофильного замещения в довольно жестких условиях.

Атомы галогена в α-положении весьма активны и легко обмениваются на другие нуклеофильные группы, например



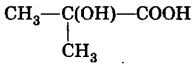
2. Оксикислоты

Оксикислотами[1] (или гидроксикислотами) называют соединения, которые содержат в молекуле и спиртовой гидроксил, и карбоксильную группу, например

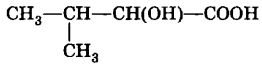
α-оксиуксусная, или гликолевая, кислота

α-оксипропионовая, или молочная, кислота

По номенклатуре ИЮПАК названия оксикислот образуются путем введения префикса *гидрокси-* (*окси-*). Например, гликолевая кислота — оксиэтановая кислота; α- и β-оксипропионовые кислоты — соответственно 2- и 3-оксипропановые кислоты:



2-метил-2-оксипропановая кислота



3-метил-2-оксибутановая кислота

Методы получения оксикислот

Одновременное присутствие в оксикислотах гидроксильной и карбоксильной групп позволяет получать эти соединения как из спиртов, так и из кислот.

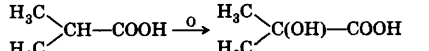
[1] В русской химической литературе прочно укоренилось название *окси* для ОН-групп. Строгое следование номенклатуре ИЮПАК требует группу —ОН называть *гидрокси-*.

Окисление гликолей:

этиленгликоль — гликолевая кислота

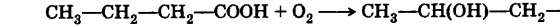
Обмен галогена в α-галогензамещенных кислотах на гидроксильную группу. Реакция легко протекает при нагревании α-галогензамещенных кислот с водой или со щелочами:

Окисление кислот с третичным атомом углерода, находящимся в α-положении к карбоксилу, перманганатом калия:



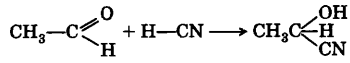
изомасляная кислота — α-оксиизомасляная кислота

Ферментативное окисление предельных кислот в β-положение:

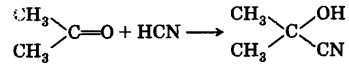


В последнее время этот процесс удалось осуществить и действием на кислоты пероксидом водорода.

Из карбонильных соединений. Альдегиды и кетоны с неэкранированной карбонильной группой способны присоединить синильную кислоту:

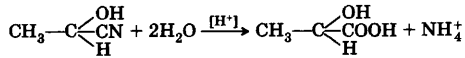


циангидрин уксусного альдегида

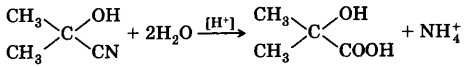


циангидрин ацетона

В результате образуются оксинитрилы (циангидрины), при омылении которых получаются α-оксикислоты:

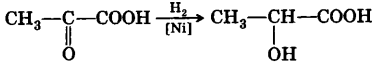


молочная кислота



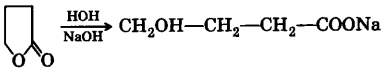
α-оксиизомасляная кислота

Восстановление соответствующих оксокислот:

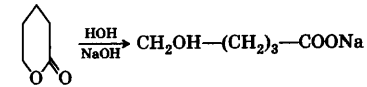


пировиноградная кислота — молочная кислота

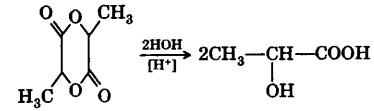
Гидролиз лактонов и лактидов. Гидролизом можно получить соответствующие оксикислоты:



γ-бутиролактон — натриевая соль γ-оксимасляной кислоты



δ-валеролактон — натриевая соль δ-оксивалериановой кислоты

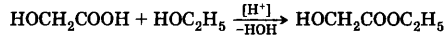


лактид молочной кислоты — молочная кислота

Физические и химические свойства оксикислот

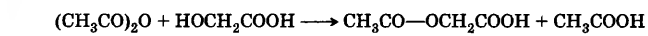
Оксикислоты — кристаллические вещества, легко раство римые в воде. Они плавятся при значительно более высоки температурах, чем соответствующие предельные кислоты, лучше растворяются в воде. По сравнению с последними окси кислоты (особенно α-оксикислоты) имеют более высокую кон танту диссоциации, т. е. обладают более кислыми свойства (pK_a молочной кислоты ~ 3,8).

Наличие в молекуле оксикислот карбоксильной и гидроксильной групп приводит к тому, что эти соединения вступают в реакции, свойственные как спиртам, так и кислотам. Например, взаимодействуя с этиловым спиртом, гликолевая кислота образует этиловый эфир:



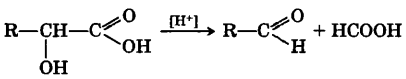
этиловый эфир гликолевой кислоты

В то же время известен сложный эфир, образованный гликолевой кислотой (как спиртом) с уксусным ангидридом:



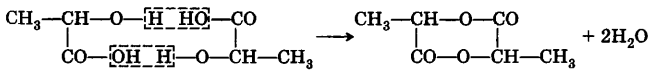
ацетилгликолевая кислота

При нагревании со слабой серной кислотой α-оксикислоты распадаются до альдегидов и муравьиной кислоты:



Оксикислоты довольно легко отщепляют воду, причем в зависимости от положения гидроксильной группы образуются различные вещества.

α-Оксикислоты. При нагревании они легко выделяют воду, образуя циклические сложные эфиры, шестичленное кольцо которых состоит из четырех атомов углерода и двух атомов кислорода. При этом гидроксильные и карбоксильные группы двух молекул кислоты взаимно этерифицируются. Образующиеся в результате этерификации циклические сложные эфиры получили названия *лактидов* (от латинского названия молочной кислоты — acidum lacticum):



молочная кислота — лактид молочной кислоты

Лактиды — кристаллические вещества. При кипячении с водой в присутствии кислот или щелочей они гидролизуются с образованием исходных кислот.

β-Оксикислоты. При нагревании они отщепляют воду, дают непредельные кислоты:

$$CH_3—CHOH—\overset{\delta+}{C}H_2 \longrightarrow COOH \longrightarrow CH_3—CH{=}CH—COOH + H_2O$$

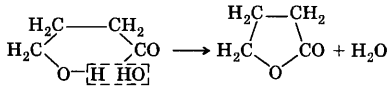
β-оксимасляная кислота — кротоновая кислота

γ- и δ-Оксикислоты. В свободном состоянии они очень неустойчивы и в большинстве случаев известны только в виде солей. При действии на эти соли сильных кислот должны были бы образовываться свободные оксикислоты, например:

$$HO—CH_2—CH_2—CH_2—COONa + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HO—CH_2—CH_2—CH_2—COOH + NaCl$$

γ-оксимасляная кислота

Но они в момент образования вследствие пространственной близости ОН-групп спирта и карбоксила переходят в пяти- и шестичленные циклические внутренние сложные эфиры — *лактоны*:

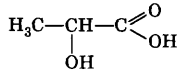


лактон γ-оксимасляной кислоты (бутиролактон)

Фактором, определяющим направление дегидратации оксикислот, является устойчивость образующегося цикла. Образование лактидов приводит к устойчивому шестичленному циклу, то же наблюдается в случае лактонов (пяти- и шестичленные циклы). Четырехчленные лактоны из β-оксикислот мало устойчивы, и поэтому обычно идет образование α, β-непредельных кислот.

Отдельные представители оксикислот

Молочная кислота (α-оксипропионовая)



Она была открыта еще в 1780 г. шведским ученым-химиком и фармацевтом Шееле в прокисшем молоке, откуда она и получила свое название. В дальнейшем было обнаружено, что молочная кислота образуется при квашении овощей и плодов

при созревании сыра и т. д. Закисание этих продуктов вызывается жизнедеятельностью молочнокислых бактерий.

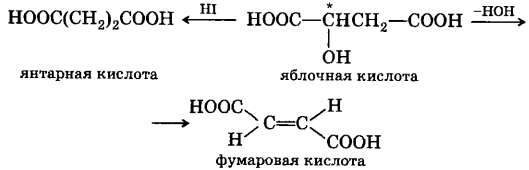
Значительно позднее было обнаружено, что кислота с той же структурной формулой и теми же свойствами содержится также и в мышечной ткани. В 1832 г. Либих выделил эту кислоту из мышц и нашел, что по составу и ряду свойств эта кислота подобна молочной кислоте брожения. Либих назвал молочную кислоту, выделенную из мышц, *мясомолочной кислотой*.

Молочная кислота в мышцах является продуктом расщепления запасного полисахарида мышц — животного крахмала, или гликогена. Во время работы содержание молочной кислоты в мышцах резко возрастает; во время отдыха мышц часть молочной кислоты превращается опять в гликоген, а другая часть окисляется до CO_2 и H_2O.

Позднее было установлено, что не только состав, но и строение молочной кислоты брожения и мясомолочной кислоты одинаковы. Так, обе кислоты при нагревании с кислотами легко разлагались на уксусный альдегид и муравьиную кислоту (общее свойство всех α-оксикислот). Однако одно отличие в свойствах этих кислот все же существовало: молочная кислота брожения не обладает оптической активностью, тогда как мясомолочная кислота вращала плоскость плоскополяризованного света вправо (см. гл. 20).

В дальнейшем оказалось, что при сбраживании сахаров с помощью особого возбудителя брожения образуется молочная кислота, обладающая способностью вращать плоскость плоскополяризованного света влево, причем на тот же угол, на который мясомолочная кислота вращает вправо. По остальным свойствам, составу и строению эта кислота не отличалась от молочной кислоты брожения и мясомолочной кислоты. Это явление получило название *оптической изомерии* (см. гл. 20).

Яблочная кислота (α-оксиянтарная). Содержится в значительных количествах в недозрелых яблоках, рябине, фруктовых соках. Ее структура доказывается тем, что при ее восстановлении образуется янтарная кислота, а при дегидратации — фумаровая:

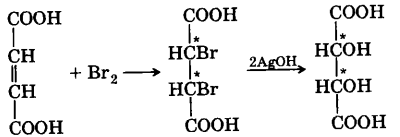


янтарная кислота — яблочная кислота — фумаровая кислота

Синтетическая яблочная кислота — рацемат (см. гл. 20) — плавится при 130 °С. Оптически активные яблочные кислоты имеют т. пл. 100 °С.

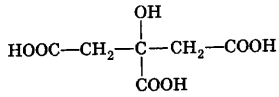
Винные кислоты (α, α′-диоксиянтарные). При бромировании фумаровой или малеиновой кислоты образуется α, α′-ди-бромянтарная кислота, в которой действием свежеосажденного гидроксида серебра оба атома брома могут быть заменены на оксигруппы.

Полученная винная кислота имеет два асимметрических атома и поэтому существует в виде нескольких стереоизомеров: один из стереоизомеров винных кислот называется виноградной кислотой (см. гл. 20):



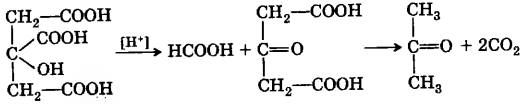
α, α′-дибромянтарная кислота — винная кислота

Лимонная кислота. В заметных количествах она содержится во многих растениях, в соке лимонов ее до 7%. В ее молекуле три карбоксильные группы и один спиртовой гидроксил:



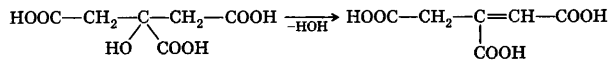
лимонная кислота

При нагревании в кислой среде она отщепляет молекулу муравьиной кислоты и образует ацетондикарбоновую кислоту, которая, в свою очередь, декарбоксилируясь, дает ацетон:



ацетондикарбоновая кислота

Мягкая дегидратация лимонной кислоты приводит к *цис*-аконитовой кислоте, которая играет важную роль в биохимических процессах:

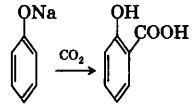


цис-аконитовая кислота

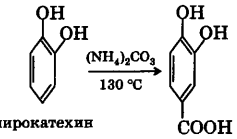
3. Фенолкарбоновые кислоты

Фенолкарбоновые кислоты весьма широко распространены в природе: дубильные вещества, лигнин, некоторые гликозиды — это далеко не полный перечень природных веществ, построенных на их основе.

Наиболее общим методом получения фенолкарбоновых кислот является *синтез Кольбе*. При нагревании солей фенолов (особенно легко идет реакция для полифенолов) с CO_2 под давлением образуются фенолокислоты:

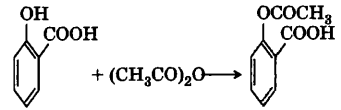


салициловая кислота



пирокатехин — протокатеховая кислота

Салициловая кислота (т. пл. 157 °С). В виде метилового эфира содержится во многих эфирных маслах; в растениях этот эфир связан с сахарами в виде гликозидов (см. гл. 21, разд. 7). При ацетилировании салициловой кислоты по ОН-группе образуется ее сложный эфир — *ацетилсалициловая кислота*, широко используемая как жаропонижающее средство под названием *аспирин*:



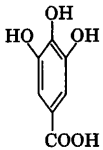
ацетилсалициловая кислота (аспирин)

Сама салициловая кислота и большинство ее производных обладают слабым антисептическим действием.

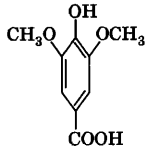
Протокатеховая кислота (т. пл. 199 °С — гидрат)

Часто образуется при щелочном сплаве дубильных веществ и камедей.

4-Пирогаллолкарбоновая кислота (т. пл. 122 °С — гидрат). Называется она *галловой кислотой* и наиболее широко распространена в природе:



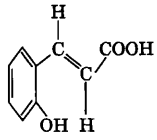
галловая кислота



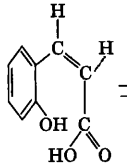
сиреневая кислота

Она содержится в чернильных орешках, дубовой коре, чае, большинстве танинов. Как и сам пирогаллол, она является сильным восстановителем и энергично поглощает кислород воздуха, окрашиваясь в темно-коричневый цвет. Ее диметиловый эфир — сиреневая кислота также широко распространена в растительном мире. Галловая кислота и ее производные широко используются в качестве консервантов для многих пищевых и технических продуктов: жиры, высокосортные мыла, молочные продукты, сельдь.

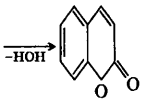
Оксикоричные кислоты. Довольно часто они встречаются в природных объектах:



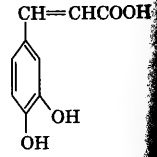
кумаровая кислота (*транс*-изомер)



кумариновая кислота (*цис*-изомер)



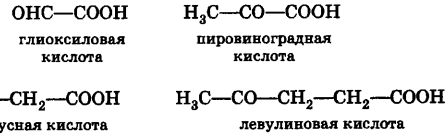
кумарин (лактон *цис*-кумариновой кислоты)



кофейная кислота

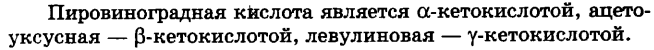
4. Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты)

Альдегидо- и *кетокислотами* называются соединения, молекула которых содержит карбоксильную и альдегидную или соответственно кетонную группы. Примерами могут служить:

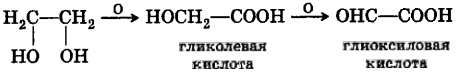


Пировиноградная кислота является α-кетокислотой, ацетоуксусная — β-кетокислотой, левулиновая — γ-кетокислотой.

Глиоксиловая кислота ОНС—СООН. Содержится в незрелых фруктах; по мере их созревания она постепенно исчезает. Строение глиоксиловой кислоты доказывается ее получением при кипячении дихлоруксусной кислоты с водой (гидролиз):



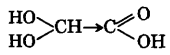
Она может быть получена также мягким окислением этиленгликоля:



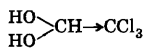
Глиоксиловая кислота при обычных условиях — сиропообразная жидкость. При кипячении со щелочью она быстро превращается в соли гликолевой и щавелевой кислот:

При этом происходит восстановление альдегидной группы одной молекулы кислоты и окисление альдегидной группы другой молекулы (см. гл. 17, разд. 5). Глиоксиловая кислота обычно прочно связана с молекулой воды, образуя гидрат. При

исследовании гидрата было выяснено, что, как в хлорале, электроноакцепторные группы настолько повышают реакционную способность двойной связи C=O альдегидной группы, что к ней присоединяется даже вода. Таким образом, гидрат глиоксиловой кислоты имеет, как и гидрат хлораля, следующее строение:

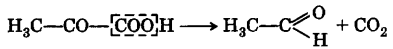


гидрат глиоксиловой кислоты

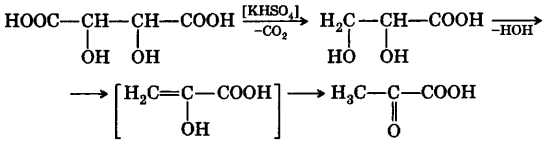


хлоральгидрат

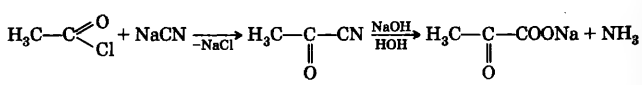
Пировиноградная кислота $H_3C—CO—COOH$. Нестойкая при хранении жидкость (т. пл. 14 °C; т. кип. 165 °C) с запахом, напоминающим запах уксусной кислоты. Пировиноградная кислота является одним из промежуточных продуктов спиртового и других видов брожения. При нагревании или действии фермента декарбоксилазы она разлагается на уксусный альдегид и оксид углерода(IV):



Пировиноградная кислота может быть получена пиролизом виноградной (винной) кислоты:

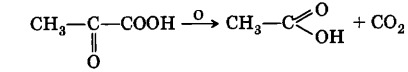


Удобным синтезом ее является также взаимодействие хлористого ацетила с цианидом натрия и последующий гидролиз кетонитрила:



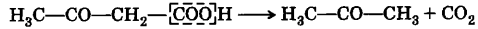
Пировиноградная кислота — важнейшее промежуточное соединение во многих процессах обмена веществ. Для нее характерны как обычные реакции кислот — образование солей, амидов, эфиров и т. п., так и многие реакции, характерные

для кетонов, — образование гидразонов, оксимов, восстановление до молочной кислоты и т. п. Окислители легко окисляют пировиноградную кислоту:



Пировиноградная кислота легко образует енол $CH_2=C(OH)COOH$, при бромировании дающий β-бромпировиноградную кислоту. Ее фосфорный эфир — фосфоенолпировиноградная кислота в живых организмах выступает в роли фосфорилирующего или алкилирующего агента:

Ацетоуксусная кислота $CH_3—CO—CH_2—COOH$. В свободном виде представляет собой сиропообразную жидкость. Как и все β-кетокислоты, ацетоуксусная кислота неустойчива и легко разлагается даже при слабом нагревании, отщепляя оксид углерода(IV):



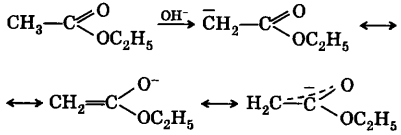
ацетоуксусная кислота — ацетон

Ацетоуксусный эфир, малоновый эфир. Из производных кетокислот наибольшее значение имеет этиловый эфир ацетоуксусной кислоты $H_3C—CO—CH_2—COOC_2H_5$, называемый обычно ацетоуксусным эфиром. Он широко применяется в органическом синтезе.

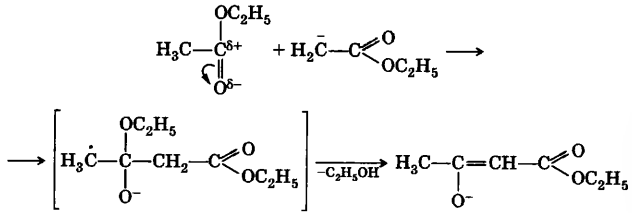
Ацетоуксусный эфир получают действием натрия на этиловый эфир уксусной кислоты (конденсация Клайзена). Механизм реакции в общих чертах схож с механизмом альдольной конденсации.

Натрий или алкоголят натрия, образующийся из этилового спирта, следы которого содержатся даже в чистых образцах этилацетата, отщепляет протон от молекулы этилацетата, образуя амбидентный анион, являющийся, согласно принципу

ЖМКО (см. гл. 2, разд. 7), мягким основанием по углеродному центру и жестким основанием по кислородному центру:



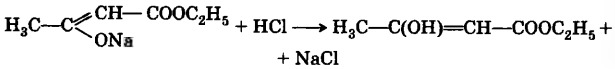
Карбанион реагирует с поляризованной молекулой этилацетата, которая является мягкой кислотой (небольшой положительный заряд), — согласно принципу ЖМКО, мягкая кислота должна реагировать с мягким основанием; так образуется новая углерод-углеродная связь:



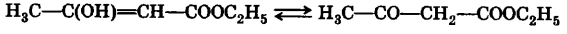
Промежуточный продукт отщепляет молекулу спирта и превращается в анион ацетоуксусного эфира.

Спирт снова дает алкоголят, который опять отщепляет протон от уксусноэтилового эфира, и т. д.

В результате реакции получается натриевое производное этилового эфира оксикротоновой кислоты, который при действии кислот выделяется в свободном виде:



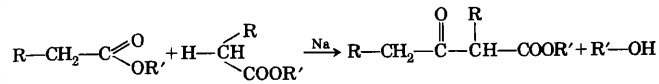
и изомеризуется в ацетоуксусный эфир:



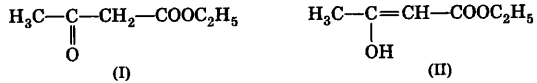
этиловый эфир 3-оксибутен-2-овой кислоты — этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты (ацетоуксусный эфир)

Такой конденсации могут подвергаться и другие сложные эфиры кислот, содержащие α-метиленовую группу. Именно за

счет атомов водорода этой группы и происходит конденсация с образованием производных β-кетокислот:

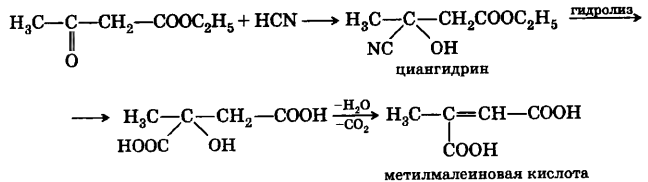


Строение ацетоуксусного эфира было предметом спора химиков в течение многих десятилетий. Одни рассматривали его как ацетоуксусный эфир (I), другие считали его эфиром оксикротоновой кислоты (II):



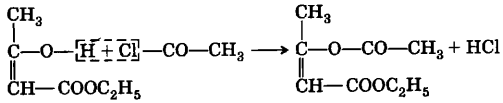
Согласно формуле (I), ацетоуксусный эфир является и эфиром, и кетоном; согласно формуле (II), он, будучи эфиром, является в то же время и непредельным спиртом (енолом).

В некоторых реакциях ацетоуксусный эфир реагирует как этиловый эфир ацетоуксусной кислоты. Так, например, он, подобно другим кетонам, присоединяет гидросульфит натрия. С синильной кислотой образует циангидрин, превращающийся в результате гидролиза и дегидратации в метилмалеиновую кислоту:



Все эти реакции указывают на кетонное строение ацетоуксусного эфира.

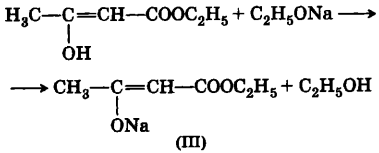
В других реакциях ацетоуксусный эфир ведет себя как этиловый эфир оксикротоновой кислоты. Так, с ацетилхлоридом он в определенных условиях образует вещество, в котором кислотный радикал связан с кислородом:



Как непредельное соединение ацетоуксусный эфир присоединяет бром, а как спирт, имеющий гидроксил при атоме углерода с двойной связью (енол), дает с хлоридом железа фиолетовое окрашивание (характерная реакция на енолы). Таким образом, ацетоуксусный эфир реагирует и как кетон, и как енол.

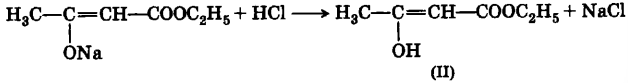
Многочисленные исследования показали, что ацетоуксусный эфир представляет собой смесь двух изомеров: кетонной (92,5%) и енольной (7,5%) форм. Оба изомера находятся в равновесии друг с другом. Если к ацетоуксусному эфиру в водном растворе прибавить несколько капель раствора $FeCl_3$, то изомер в енольной форме дает фиолетовое окрашивание. Прибавляя затем по каплям бром, можно перевести енольную форму в бромпроизводное; при этом фиолетовое окрашивание пропадает. Через некоторое время, однако, окрашивание снова появляется, так как восстанавливается нарушенное равновесие и кетонная форма частично переходит в енольную. Прибавляя бром, можно образовавшуюся енольную форму снова перевести в бромпроизводное. Таким образом, можно заставить все взятое количество ацетоуксусного эфира реагировать в виде енольной формы. Действуя же реагентом, связывающим кетонную форму, например $NaHSO_3$, можно заставить весь ацетоуксусный эфир реагировать как кетон.

При действии натрия или алкоголята натрия на ацетоуксусный эфир один атом водорода в его молекуле замещается натрием. В результате получается натрийацетоуксусный эфир (III):



(III)

Если прибавить к натрийацетоуксусному эфиру соляную кислоту, то выделяется малорастворимая в воде енольная форма ацетоуксусного эфира:



(II)

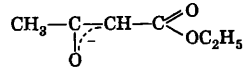
Скорость химических реакций, в том числе и скорость изомерного превращения енола в кетон, сильно уменьшается с по-

нижением температуры. Поэтому, проводя последний опыт при сильном охлаждении, можно получить почти чистую енольную форму в виде незастывающего масла.

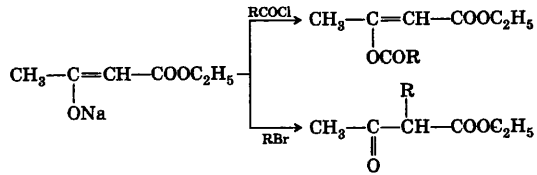
Енольная форма ацетоуксусного эфира (II), т. е. эфир оксикротоновой кислоты, в отличие от кетонной формы, моментально растворяется в щелочах, присоединяет бром, дает окрашивание с хлоридом железа. Охлаждая же раствор ацетоуксусного эфира в петролейном эфире, удалось получить в кристаллическом виде (т. пл. −39 °С) чистый ацетоуксусный эфир (кетоформа), не реагирующий с бромом и не дающий окрашивания с $FeCl_3$. Обе формы при обычной температуре довольно быстро переходят в обыкновенный ацетоуксусный эфир, представляющий собой смесь кетонной и енольной форм, находящихся в состоянии динамического равновесия.

Как показали исследования А. Н. Несмеянова, натрийацетоуксусный эфир существует только в енольной форме (III). Двойственная же реакционная способность его, т. е. способность образовывать С- и О-производные, может быть объяснена с позиций принципа ЖМКО.

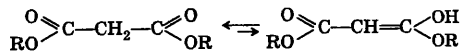
В амбидентном (содержащем несколько реакционных центров) анионе ацетоуксусного эфира атом кислорода является жестким центром, а атом углерода — мягким:



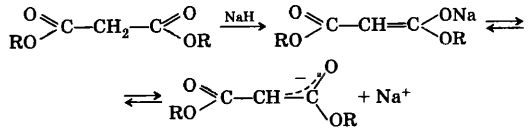
Поэтому «жесткие кислоты», например $R-\overset{+}{C}=O$, будут атаковать атом кислорода, а более мягкие кислоты, например $R\overset{+}{C}H_2$, — атом углерода:



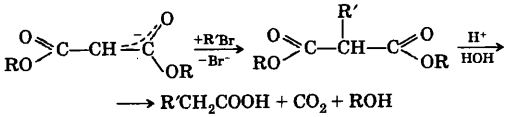
Как и в ацетоуксусном эфире, в малоновом эфире существуют структурные предпосылки для кето-енольной таутомерии:



хотя малоновый эфир значительно менее енолизован, чем ацетоуксусный эфир, и поэтому даже не дает окрашивания с хлоридом железа. Сильные нуклеофилы (гидрид натрия или алкоголят натрия) образуют натриевые производные, существующие в виде О-производных:



При алкилировании амбидентного аниона мягкими кислотами (см. принцип ЖМКО, гл. 2) идет С-алкилирование, и при последующем кислом гидролизе получаются замещенные уксусные кислоты:



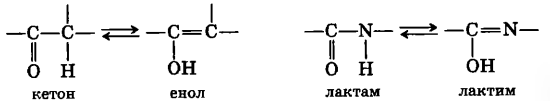
5. Таутомерия

Итак, ацетоуксусный эфир существует в двух изомерных формах, переходящих одна в другую, и образует производные обеих форм.

Явление, когда вещество может существовать в виде нескольких изомерных форм, легко переходящих друг в друга и находящихся в подвижном равновесии, называют *таутомерией*. Таутомерия — весьма частое явление в органической химии. Переходящие друг в друга формы называются *таутомерами*, а их взаимный переход — *таутомерным превращением*.

В том случае, когда таутомерами являются соединения с карбонильной группой и енолы (например, изомерные формы ацетоуксусного эфира), таутомерия называется *кето-енольной*.

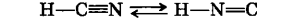
При таутомерных превращениях атом водорода легко меняет свое положение, причем происходит изменение характера связи, например:



кетон — енол (кето-енольная таутомерия)

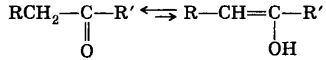
лактам — лактим (лактим-лактамная таутомерия)

Для некоторых таутомерных веществ (например, ацетоуксусного эфира, фенилнитрометана) удалось выделить в чистом виде оба изомера. Гораздо чаще встречаются такие случаи таутомерии, когда вещество при химических реакциях дает производное двух изомерных форм, хотя оно само известно лишь в одной форме. Так, например, выделена только одна форма синильной кислоты H—C≡N, хотя она может реагировать в двух таутомерных формах:



Выделить обе формы синильной кислоты не удается вследствие чрезвычайно большой скорости таутомерного превращения.

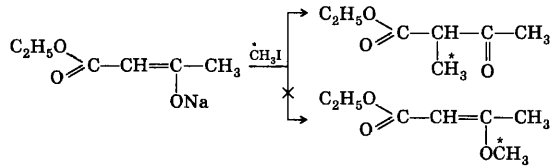
Даже для обычных кетонов и альдегидов наблюдается кето-енольная таутомерия, только равновесие очень сильно сдвинуто в сторону кетонной формы:



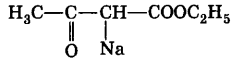
В этих случаях содержание енола не превышает сотых долей процента, и он почти не может быть обнаружен обычными методами. Когда электроноакцепторные свойства R возрастают (здесь R — группы COOR″, COR″, NO_2), водородные атомы CH_2-группы становятся более подвижными и равновесие сдвигается в сторону образования енола. Ниже приведено содержание енольной формы (%) в соединениях, способных к кето-енольной таутомерии.

Ацетон	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Ацетилацетон	77
Ацетоуксусный эфир	8
Малоновый эфир	$8 \cdot 10^{-3}$
Бензоилацетон	90

Реакции с переносом реакционного центра. Несмотря на то что в настоящее время твердо доказано строение натрийацетоуксусного эфира как О-производного, при реакциях его алкилирования преимущественно образуются С-, а не О-производные:



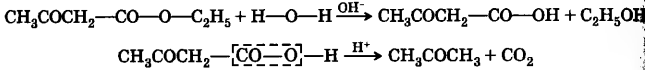
Реакция идет так, как если бы натрийацетоуксусный эфир имел строение



Такого рода реакции не так уж редки в органической химии и, как правило, хорошо объяснимы с позиций принципа ЖМКО.

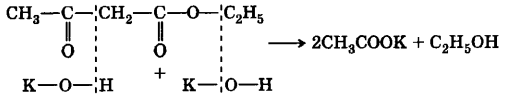
Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацетоуксусный эфир расщепляется при действии на него щелочей. Это расщепление в зависимости от условий происходит различно.

При действии разбавленных растворов щелочей (или кислот) ацетоуксусный эфир омыляется с последующим отщеплением CO_2 от образовавшейся ацетоуксусной кислоты:

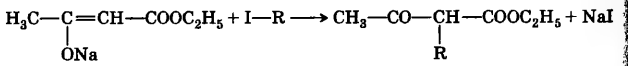


Этот вид расщепления ацетоуксусного эфира называется кетонным расщеплением, в результате которого образуются оксид углерода(IV), этиловый спирт и ацетон.

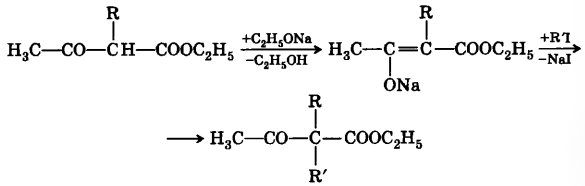
При нагревании ацетоуксусного эфира с концентрированными растворами щелочей происходит кислотное расщепление и образуются две молекулы уксусной кислоты:



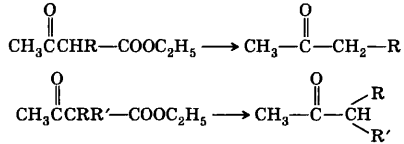
При действии на натрийацетоуксусный эфир алкилгалогенидов алкил присоединяется к атому углерода, несмотря на то, что в исходном натрийацетоуксусном эфире натрий был связан с атомом кислорода:



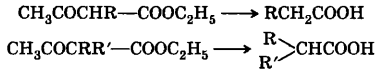
В полученном моноалкилированном эфире оставшийся атом водорода может быть замещен натрием, который, в свою очередь, можно тем же путем заместить еще одним радикалом:



В результате получаются двузамещенные производные ацетоуксусного эфира. Подобно ацетоуксусному эфиру, его одно- и двузамещенные производные способны подвергаться кетонному расщеплению. Это позволяет синтезировать кетоны, у которых один из радикалов — метил, а другой может иметь нормальную или разветвленную цепь углеродных атомов:



Из ацетоуксусного эфира и его одно- и двузамещенных производных можно, используя кислотное расщепление, синтезировать также и кислоты нормального и разветвленного строения:



ГЛАВА 20

Оптическая изомерия

1. Основные понятия

Одним из видов пространственной изомерии, или стереоизомерии, органических соединений является *оптическая изомерия*.

Две идентичные шаростержневые модели тетраэдрического атома углерода с четырьмя различными заместителями могут быть совмещены, т. е. являются тождественными. Если в одной из них поменять любые два заместителя местами, то легко убедиться, что теперь эти модели не совмещаются в пространстве, т. е. являются разными веществами.

В том случае, когда у углеродного атома все четыре заместителя различны (такой атом называется асимметрическим и обозначается C*), возникают две формы — два изомера — молекулы, которые нельзя совместить в пространстве, один из них является зеркальным отражением другого. Такие изомеры называются *оптическими изомерами* (рис. 75).

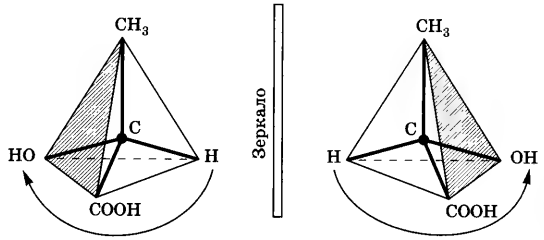


Рис. 75. Оптические изомеры

В последнее время часто, особенно в стереохимической литературе, используются термины «хиральность» и «ахиральность». Во многих случаях они совпадают с понятиями «асимметричность» и «симметричность». Однако хиральность — более широкое понятие, чем асимметричность, так как хиральная молекула, вообще говоря, может иметь некоторые элементы симметрии.

Если на модели, приведенные на рис. 75, посмотреть сверху и сделать мысленный переход от атома водорода к группе COOH, а затем к группе OH, то он происходит по часовой стрелке для одной из моделей и против часовой стрелки для другой. Это, по существу, является единственным наглядным различием приведенных изомеров.

Такие оптические изомеры одинаковы по всем физическим и химическим свойствам и отличаются только отношением к плоскополяризованному свету: они вращают плоскость поляризации света на одинаковый угол, но в противоположных направлениях. Это свойство называется *оптической активностью*. Кроме того, асимметрия молекул двух оптических изомеров иногда, хотя и редко, проявляется в образуемых ими кристаллах, которые являются зеркальными отражениями друг друга. Благодаря этому свойству Пастер (1848) открыл явление оптической изомерии: обнаружив два типа кристаллов соли виноградной кислоты, он разделил их и получил чистые изомеры.

Таким образом, одной из причин оптической активности является наличие асимметрического атома, вызывающего появление двух пространственных форм хиральной молекулы (о случаях оптической активности без асимметрического атома см. ниже). Чтобы понять смысл этого явления, кратко рассмотрим природу плоскополяризованного света и причины оптического вращения.

Электромагнитное излучение — это распространение электромагнитных волн. Векторы электрических и магнитных полей обычного луча света колеблются во всех направлениях во взаимно перпендикулярных плоскостях и перпендикулярно направлению распространения луча. В плоскополяризованном свете компонента электрического поля колеблется перпендикулярно направлению распространения луча, но колебания лежат в одной определенной плоскости. Магнитная компонента поля также колеблется только в одной плоскости, причем обе эти плоскости взаимно перпендикулярны. Рассмотрим

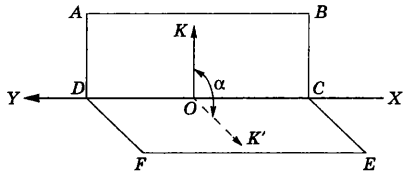


Рис. 76. Схематическое изображение электрической компоненты плоскополяризованного света

рис. 76. Пусть в луче плоскополяризованного света XY вектор электрического поля колеблется в плоскости $ABCD$. В точке O колебание направлено по линии OK. Оптическая активность вещества заключается в том, что при пропускании через него плоскополяризованного луча в точке O вектор электрического поля повернется на угол α и займет положение OK' в плоскости $CEFD$.

Если вещество вращает плоскость колебаний по часовой стрелке (наблюдатель смотрит навстречу лучу), его называют правовращающим (т. е. поворачивающим плоскость вправо) и углу α придается положительное значение (+). Если происходит поворот против часовой стрелки, то вещество считают левовращающим и угол α будет отрицательным (−).

Естественно теперь задать вопрос: почему одни вещества взаимодействуют с плоскополяризованным светом, а другие нет? Очень упрощенное объяснение этого явления заключается в следующем (более строгое рассмотрение требует применения довольно сложного математического аппарата). Электромагнитные колебания (световой луч), падающие на молекулу, вступают во взаимодействие с ее электронными оболочками. При этом происходит возмущение электронной конфигурации молекулы, которое можно представить себе как поляризацию электронов. Это взаимодействие заставляет электрическое поле излучения изменить направление колебаний. Влияние, оказываемое одной молекулой, крайне мало, но при действии большого числа молекул суммарный эффект можно измерить как результирующее вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света.

Молекулы, которые имеют какой-либо элемент симметрии, например метан, этилен, не вызывают вращения плоскости поляризации. Причина этого заключается в том, что благодаря симметрии молекул поворот плоскости колебаний, вызванный одним фрагментом молекулы, уравновешивается равным по величине поворотом в противоположном направлении. Если же молекула не имеет элементов симметрии, тогда результирующая электромагнитных взаимодействий не будет равна нулю. Такие вещества являются оптически активными.

2. Удельное вращение

Величину оптической активности измеряют приборами, называемыми *поляриметрами* (рис. 77). Луч от источника света *1* проходит через поляризатор *2*, которым обычно служит так называемая *призма Никóля* (или просто *никóль*), изготовляемая из кристалла исландского шпата при помощи специальной шлифовки с определенным направлением оптической оси. При выходе из поляризатора свет становится плоскополяризованным, т. е. электромагнитные колебания происходят только в одной плоскости. Если на пути плоскополяризованного света поставить вторую призму Николя — анализатор *4*, то интенсивность плоскополяризованного света, прошедшего через анализатор, будет зависеть от взаимной ориентации обеих призм. В том случае, когда плоскости поляризации обеих призм повернуты на 90° друг к другу (скрещенные николи), плоскополяризованный свет полностью гасится анализатором.

Если в поляриметр со скрещенными николями поместить между поляризатором и анализатором поляриметрическую трубку *3* с оптически активным веществом, то у света, выходящего из трубки, плоскость поляризации уже не будет перпендикулярна плоскости поляризации анализатора. Для наблюдателя это будет соответствовать неполному гашению света в анализаторе. Чтобы добиться полного гашения света, необходимо повернуть анализатор на некоторый угол вправо (+) или влево (−). Этот угол α и является углом, на который вещество, находящееся в поляриметрической трубке, вращает плоскость поляризации.

Угол вращения плоскости поляризованного света α зависит от числа и типа молекул, которые встречает луч света на своем пути. Найдено, что величина α зависит от концентрации раствора (или плотности чистой жидкости) и расстояния, которое свет проходит в данной среде. Длина волны падающего света также всегда должна быть оговорена, даже в том случае,

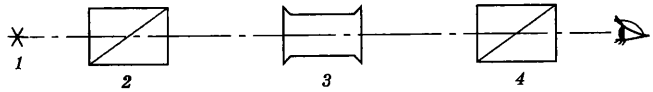


Рис. 77. Схема поляриметра:
1 — источник света; *2* — поляризатор; *3* — поляриметрическая трубка; *4* — анализатор

когда используется *D*-линия натрия (589 нм). В меньшей степени величина α зависит от температуры и природы растворителя (если он используется); последние также должны быть указаны.

Для сравнения оптической активности у разных соединений введено понятие *удельного вращения* — угла поворота плоскости колебания плоскополяризованного света, проходящего через слой раствора (или чистой жидкости) толщиной 1 дм при температуре t, длине волны падающего монохроматического света λ и концентрации оптически активного вещества 1 г/см^3.

Удельное вращение обозначается [α]: для растворов $[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha 100}{lc}$; для чистых жидкостей $[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l\rho}$, где α — наблюдаемый угол вращения; l — длина кюветы, дм; c — концентрация оптически активного вещества в г на 100 см^3 раствора; ρ — плотность раствора, г/см^3.

Например, если для соединения указывается $[\alpha]_D^{20} = +11{,}98°$ (вода), то это означает, что вращение вещества направлено вправо и составляет 11,98° в воде при 20 °С; вращение измерялось для линии *D* натрия с длиной волны 589 нм. Как правило, указывают, при какой концентрации производили измерения, так как это может сказываться на величине α (например, $c = 20$).

Часто вместо удельного вращения используют молярное вращение [*M*], связанное с удельным вращением следующим уравнением:

$$[M] = \frac{[\alpha]_\lambda^t M}{100},$$

где M — молярная масса оптически активного соединения.

3. Оптически активные соединения с одним асимметрическим атомом углерода

Рассмотрим условия, необходимые для возникновения асимметричной молекулы. Общее условие оптической активности состоит в том, чтобы молекула не имела никаких элементов симметрии.

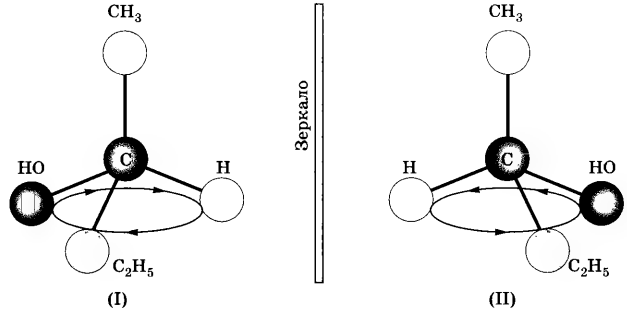


Рис. 78. Энантиомеры бутанола-2

При рассмотрении пространственной модели бутанола-2 (рис. 78) видно, что возможны два различных расположения метила, этила, водорода и гидроксила. Эти структуры (I) и (II) являются взаимными зеркальными отражениями (энантиомерами, оптическими антиподами), не совместимыми друг с другом в пространстве, и, следовательно, самостоятельными соединениями. Химические и физические свойства этих двух форм (I) и (II) одинаковы во всем, за исключением того, что эти формы вращают плоскость поляризации плоскополяризованного света в равной степени, но в противоположных направлениях. Это и понятно, ибо физико-химические свойства вещества определяются в основном энергиями связей и расстояниями отдельных атомов друг от друга. Все эти величины в энантиомерах одинаковы. 2-Бутанол, образующийся, например, при восстановлении метилэтилкетона, не обладает оптической активностью из-за того, что представляет собой смесь равного числа молекул одного и другого энантиомеров. Такая смесь называется *рацемической*.

Физические свойства рацемической смеси (растворимость, температура плавления, плотность) иногда отличаются от физических свойств энантиомеров. Это указывает на образование рацемического соединения, или *рацемата*[1], имеющего иную кристаллическую структуру, чем чистые энантиомеры. Примером рацемата может служить виноградная кислота. Выделение в чистом виде энантиомеров, входящих в состав раце-

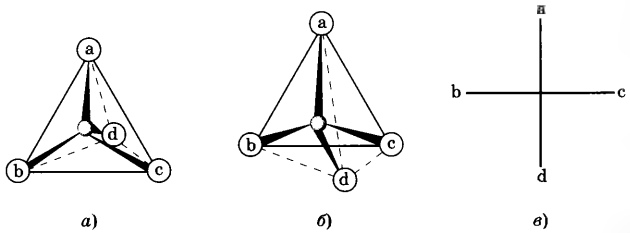
[1] Обычно понятие «рацемат» ошибочно применяют и для рацемической смеси, и для настоящего рацемата.

мической смеси, называют разделением или расщеплением рацемата, а превращение молекул одного оптического антипода (энантиомера) в рацемическую смесь обеих форм называют *рацемизацией*.

4. Проекционные формулы Фишера

Выше два энантиомера бутанола-2 мы изображали с помощью пространственных моделей, стараясь передать тетраэдрическое расположение групп при асимметрическом углеродном атоме. Для более сложных примеров это неудобно.

Э. Фишер предложил следующий способ изображения пространственного строения оптических изомеров молекул на плоскости. Для написания проекционной формулы тетраэдрическую модель молекулы (рис. 79, *а*) располагают так, чтобы рассматриваемый асимметрический атом углерода лежал в плоскости чертежа, связи C*—b и C*—c лежали в горизонтальной плоскости, выступая на нас из плоскости чертежа. При этом связи C*—a и C*—d располагаются в вертикальной плоскости, уходя за плоскость чертежа (рис. 79, *б*). Видимую в таком положении картину проецируют на вертикальную плоскость (рис. 79, *в*). Схема обратного перехода от фишеровских формул к тетраэдрической модели заключается в том, что связи, образуемые асимметрическим атомом с группами b и c (находящимися в горизонтальной плоскости), считаются направленными вперед, выступают из плоскости бумаги, а связи с группами a и d (находящимися в вертикальной плоскости) как бы уходят за плоскость бумаги. Проекционные формулы, отвечающие одному из оптических изомеров, нельзя выводить из плоскости чертежа, поворачивать в плоскости на 90 и 270° и



а) *б*) *в*)

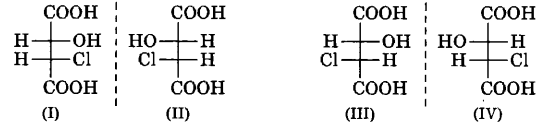
Рис. 79. Проекционная формула Фишера

менять два заместителя местами (одна перестановка), а в общем случае нельзя делать нечетное число перестановок, ибо это приводит к переходу к другому энантиомеру.

5. Оптически активные соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода. Генетические ряды

Если в молекуле имеется несколько (n) асимметрических центров, то в общем случае число оптических изомеров будет равно 2^n, но если молекула обладает какими-либо элементами симметрии, то это число может быть меньше. Некоторые из изомеров, относящихся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению и отличающихся только знаком угла вращения, являются оптическими антиподами (энантиомерами), а остальные называются *диастереомерами*. Последние в отличие от энантиомеров обладают различными физическими и химическими свойствами, так как расстояние между атомами или группами атомов в молекулах этих изомеров различно и, следовательно, различно их влияние друг на друга.

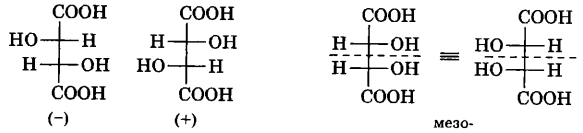
Так, для хлоряблочной кислоты HOOC—CHCl—CH(OH)—COOH можно написать четыре стереоизомера [(I)—(IV)], отличающихся конфигурациями у асимметрических атомов углерода:



Молекулы (I) и (II), а также (III) и (IV) — энантиомеры (они являются зеркальным отображением друг друга). Однако пары [(I)—(III)]; [(I)—(IV)]; [(II)—(III)]; [(II)—(IV)] — диастереомеры.

Благодаря блестящему мастерству эксперимента Пастер выяснил интересные стереохимические отношения в ряду диоксиянтарных — винных кислот HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH, имеющих по два асимметрических углеродных атома. В настоящее время известны четыре формы винных кислот: (+)-винная, встречающаяся в природе; оптически неактивная виноградная, являющаяся рацематом (+)- и (−)-винных кислот;

(−)-винная, полученная при расщеплении виноградной кислоты на антиподы, и оптически неактивная мезовинная кислота, получаемая из всех других изомеров при продолжительном кипячении со щелочью:



(+)- и (−)-Винные кислоты — оптические антиподы (энантиомеры), а мезовинная кислота — их диастереомер.

Так как мезовинная кислота имеет элемент симметрии, а именно плоскость симметрии (обозначенную выше в формулах пунктирной линией), она оптически недеятельна. Это объясняется тем, что обе симметричные части молекулы вращают плоскость поляризованного света в разные стороны, но на один и тот же угол, в результате суммарный эффект оказывается равным нулю. Если мы напишем формально оптический антипод для мезовинной кислоты, то после проведения с ним разрешенной для проекционных формул Фишера операции — поворота на 180° без вынесения из плоскости чертежа — получим ту же самую мезовинную кислоту.

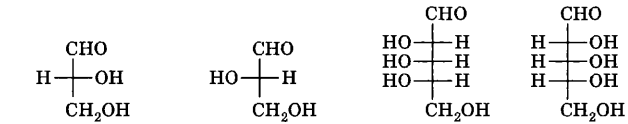
Таким образом, мы здесь сталкиваемся со случаем, когда дополнительный элемент симметрии уменьшает теоретически возможное число оптических изомеров вместо четырех (по формуле 2^n) до трех. В табл. 35 приведены основные физические константы всех четырех форм винных кислот.

Таблица 35. **Физические константы стереоизомеров винных кислот**

Стереоизомер	Т. пл., °С	Удельное вращение (в 20%-м водном растворе)	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	Растворимость в воде, г/л	Растворимость в воде кислой К-соли
(+)-Винная кислота	170	+12	2,93	4,24	139	Трудно
(−)-Винная кислота	170	−12	2,93	4,24	139	»
Виноградная кислота	206	±0	2,96	4,23	206	»
Мезовинная кислота	140	±0	3,11	4,80	125	Легко

Генетические ряды. Вещества, различные по строению, но имеющие родственную конфигурацию у асимметрического центра, относятся к одному и тому же стереохимическому ряду (*D*- или *L*-ряды). Отнесением антиподов к *L*- или *D*-рядам целесообразно пользоваться лишь для сахаров и α-аминокислот. Символы *D* (правый) и *L* (левый) не имеют отношения к знаку вращения. Возможны конфигурации *D*(−), *D*(+), *L*(+) и *L*(−).

Для оксикарбонильных соединений в качестве моделей сравнения для отнесения оптически активного вещества к *D*- или *L*-ряду выбраны соответственно *D*(+) и *L*(−)-глицериновый альдегиды (см. гл. 25):



D(+)-глицериновый альдегид | *L*(−)-глицериновый альдегид | *L*-рибоза | *D*-рибоза

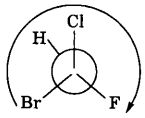
Если расположение заместителей оксикарбонильного соединения у асимметрического центра, дальнего от карбонильной группы, такое же, как у *D*(+)-глицеринового альдегида, то его относят к *D*-ряду и наоборот, независимо от того, вращает он плоскость поляризации плоскополяризованного света вправо или влево.

Абсолютная конфигурация. Итак, есть два энантиомера, например, (+)- и (−)-глицериновые альдегиды, как определить, каково реальное расположение заместителей в трехмерном пространстве для (+)- и для (−)-энантиомера. Если мы это можем как-то определить, то будем также знать абсолютную конфигурацию, т. е. действительное расположение всех четырех групп в пространстве вокруг асимметрического центра. Это чаще всего определяется путем рентгеноструктурного анализа, дающего возможность узнать реальное расположение атомов в молекуле.

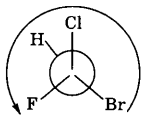
6. *R,S*-Номенклатура оптических изомеров

R,S-Система обозначений конфигураций является наиболее общей. Согласно этой системе обозначений, сначала определяют порядок старшинства групп или атомов, связанных с асимметрическим атомом углерода (о старшинстве групп см. далее).

Для молекулы CHFClBr атомы, имеющие больший атомный номер, считаются более старшими. Молекулу располагают так, чтобы младший атом был направлен от наблюдателя. Тогда, если старшинство оставшихся трех групп уменьшается по часовой стрелке, конфигурацию обозначают *R* (от лат. *rectus* — правый), а если против часовой стрелки, то *S* (от лат. *sinister* — левый):



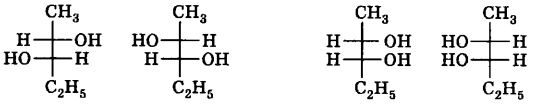
R-конфигурация



S-конфигурация

В названии символы *R* и *S* пишутся так же, как и символы *D*, *L*, и тоже не имеют отношения к знаку вращения. Например, *S*(+)-α-фенилмолочная кислота, но *S*(−)-метилциклогексилкарбинол.

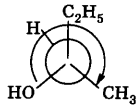
В случае соединений с несколькими асимметрическими атомами углерода сначала цепь нумеруют согласно общим правилам номенклатуры ИЮПАК, а затем рассматривают поочередно конфигурацию у каждого асимметрического атома, игнорируя другой. Например, в пентандиоле-2,3 $\overset{1}{C}H_3-\overset{2*}{C}H(OH)-\overset{3*}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ для $\overset{*}{C}^2$ порядок старшинства такой: OH > CH_3CH_2CHOH > CH_3 > H; а для $\overset{*}{C}^3$: OH > CH_2CHOH > CH_3CH_2 > H. Рассматривая тетраэдрические модели (на формулах Фишера понять это весьма трудно), можно обозначить все четыре имеющихся стереоизомера пентадиола-2,3 следующим образом:



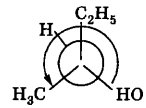
Правила старшинства групп. Правило 1. Если с асимметрическим атомом связаны четыре различных атома, то старшинство определяется бо́льшим атомным номером.

Правило 2. Если первое правило не действует, то проводят сравнение для последующих атомов в аналогичных по первому атому группах и т. д. Например, для бутанола-2 $CH_3-CH_2-\overset{*}{C}H(OH)-CH_3$ первое правило не действует (два заместителя являются атомами углерода). В группе CH_3 последующие атомы H, H и H, а в группе C_2H_5 — атомы H, H и C; так как

атомный номер углерода больше, чем водорода, то группа CH_3-CH_2- старше, чем группа CH_3- :



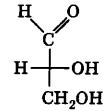
R-конфигурация



S-конфигурация

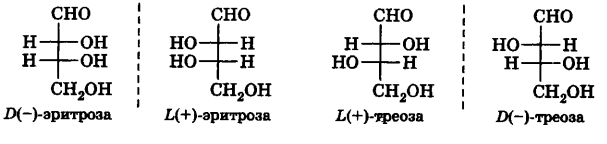
Правило 3. Если в заместителе имеются кратные связи, то атом, соединенный кратной связью, считается за столько атомов, какова кратность связи. Так, нитрильная группа —C≡N считается как атом углерода, соединенный с тремя атомами азота , аналогично —C═S— как и т. д.

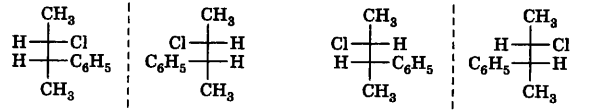
Например, в глицериновом альдегиде



порядок старшинства групп такой: OH > CHO > CH_2OH > H.

Довольно часто для соединений с двумя асимметрическими атомами продолжает использоваться способ обозначения диастереомеров по аналогии с соответствующими альдозами (похожее расположение заместителей у асимметрических атомов углерода):





По этому способу обозначений мезовинная кислота является эритро-2,3-диоксиянтарной кислотой, а любая из оптически активных винных кислот — трео-2,3-диоксиянтарной кислотой.

7. Оптически активные соединения, не содержащие асимметрических атомов углерода

Существует ряд соединений, не содержащих асимметрических атомов углерода, но обнаруживающих тем не менее оптическую активность. Часто причина этого явления заключается в трудности вращения вокруг углерод-углеродных связей. Например, в молекуле аллена концевые метиленовые группы CH_2 лежат в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, что обусловлено фиксированным положением в пространстве системы двойных связей (рис. 80). Поэтому аллены типа XYC=C=CXY, где X и Y — различные группы, асимметричны и могут существовать в виде двух энантиомеров:

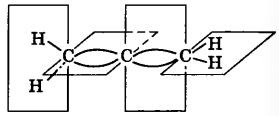
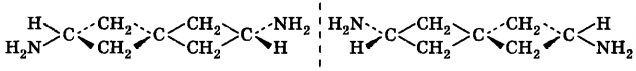
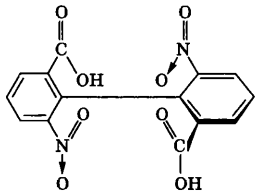


Рис. 80. Пространственная модель аллена

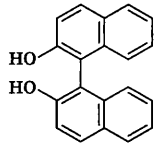
Изомерия такого же типа возможна и в спиранах — бициклических соединениях, в которых один атом является общим для циклов:



Оптической активностью обладают также некоторые соединения ряда дифенила. Так, в молекуле *o,o′*-динитродифеновой кислоты



o,o′-динитродифеновая кислота



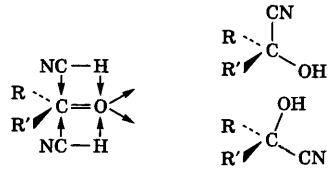
2,2′-диокси-1,1′-бинафтил

невозможно вращение вокруг центральной связи из-за наличия объемистых заместителей в *o*-положениях, вследствие чего бензольные кольца

могут лежать в одной плоскости. Поэтому молекула асимметрична и соединение обладает оптической активностью. Такого же рода причины приводят к появлению оптической активности и у 2,2′-диокси-1,1′-бинафтила.

8. Разделение рацематов на оптические антиподы

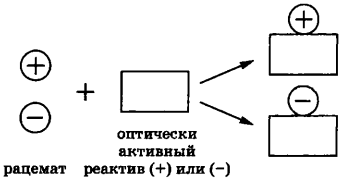
При лабораторном синтезе веществ с асимметрическими атомами в молекуле в обычных условиях образуется рацемат. Действительно, например, атака H—CN на RR′CO в каждом единичном случае должна приводить к оптически активному цианогидрину:



Статистически безразлично, идет эта атака сверху или снизу, как изображено на схеме, поэтому в конце концов мы получаем равное количество молекул обоих изомеров, т. е. рацемическую смесь.

Пастер на примере виноградной кислоты дал ряд классических методов расщепления рацематов.

1. Метод диастереомеров, являющийся наиболее общим, заключается в получении различных производных энантиомеров за счет превращения их в диастереомеры. Суть этого способа иллюстрируется следующей схемой:



Когда на расщепляемый рацемат действуют каким-либо оптически активным реактивом, то образуется новая пара ве-

ществ, уже не являющихся оптическими антиподами, так как одна из составных частей этих соединений тождественна, поэтому такие соединения не могут быть зеркальными изображениями друг друга и являются диастереомерами. Как уже упоминалось выше, диастереомеры в отличие от оптических антиподов отличаются друг от друга физическими свойствами, например растворимостью, давлением пара, коэффициентом адсорбции и др.

Во многих случаях такого различия в свойствах оказывается достаточно для отделения одного из диастереомеров от другого, т. е. для расщепления исходного рацемата.

После разделения диастереомеров каким-либо способом удаляют оптически активный реактив и получают оптически активный энантиомер. Таким образом, разделение рацематов на оптические антиподы с помощью метода диастереомеров включает три стадии:

1) образование пары диастереомеров;

2) разделение этой пары путем использования появившихся различий в свойствах;

3) разрушение чистых диастереомеров и выделение оптически активных энантиомеров.

Образование диастереомеров возможно только в том случае, когда разделяемое вещество имеет какую-либо группу, способную реагировать с оптически активным реактивом. Кроме того, важно, чтобы при реакции не затрагивались связи асимметрического центра. Практически наиболее часто используют реакцию солеобразования. Так, при взаимодействии рацемической виноградной кислоты, представляющей собой смесь (+)- и (−)-винных кислот, с оптически активным основанием, например бруцином, вращающим плоскость поляризации света вправо, образуются диастереомерные соли в равных количествах. Эти соли имеют различную растворимость, и одна из них сразу выпадает из бензольного раствора. Разложив далее щелочью разделенные таким способом соли, получают натриевые соли (+)- и (−)-винных кислот, из которых действием неорганической кислоты выделяют свободные винные кислоты.

2. Некоторые микроорганизмы в процессе жизнедеятельности потребляют лишь один антипод, оставляя другой. Так при выращивании чернильной плесени на растворах виноградной кислоты потребляется *D*-антипод, и через некоторое время из раствора может быть выделена чистая *L*-кислота.

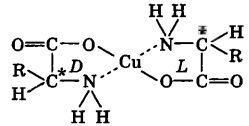
Недостаток этого метода разделения состоит в том, что один из энантиомеров не удается выделить из реакционной смеси.

3. Широко используется метод разделения с помощью ферментативных реакций. Обычно ферменты катализируют реакции с веществами лишь одной конфигурации. Следовательно, если рацемат обрабатывают ферментом, то можно выделить оба энантиомера (один в виде производного, другой в первоначальном виде). Так, если амид рацемического лейцина обработать *L*-лейциноамидопепсидазой, то гидролизуется только амид *L*-формы, а *D*-форма остается в виде амида. Недостатком метода является возможность работы лишь с природными соединениями, так как подходящие ферменты в других случаях отсутствуют.

4. При кристаллизации натрийаммониевой соли виноградной кислоты $NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COONH_4 \cdot 4H_2O$ при температурах ниже 28 °С кристаллизуется не рацемическое соединение, а смесь солей (+)- и (−)-винных кислот, представляющих собой кристаллы двух разных типов, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение (энантиоморфные). Эти кристаллы могут быть легко разделены вручную и затем превращены в энантиомеры винной кислоты действием сильной кислоты. Этот метод может привести к успеху лишь в очень редких случаях.

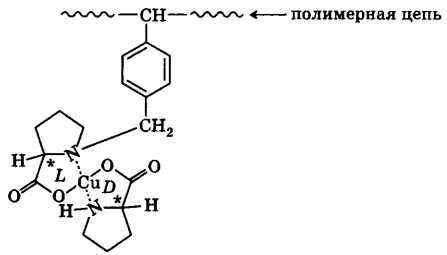
5. Для расщепления рацематов применяются также хроматографические методы. Обычный способ разделения состоит в пропускании раствора рацемического соединения через оптически активный адсорбент, в результате один из энантиомеров адсорбируется более эффективно, чем другой. Этот метод приводит к частичному или даже полному разделению.

Сравнительно недавно В. А. Даванков и С. В. Рогожин разработали новый, весьма перспективный метод разделения рацематов α-аминокислот. Они обнаружили, что в образовании медных хелатов участвуют молекулы *L*- и *D*-форм α-аминокислот. Константа устойчивости таких хелатов намного выше, чем симметричных *LL*- и *DD*-хелатов:



Если на ионообменной смоле в качестве функции находится *L*-пролин, то при пропускании рацемического пролина через колонку, предварительно насыщенную ионами Cu^{2+}, *D*-пролин будет связываться в хелат

с *L*-пролином смолы, а *L*-пролин будет выходить из колонки. Связанный *D*-пролин можно затем легко вытеснить аммиаком:



Для пролина метод дает возможность получать энантиомеры с очень высоким выходом и с почти 100%-й степенью оптической чистоты.

Принцип устойчивости хелатов с двумя лигандами противоположной конфигурации является общим и для хелатов никеля, цинка, кобальта(II), железа(II) и ряда других металлов. В качестве лигандов также могут быть взяты и другие бифункциональные производные.

9. Асимметрический синтез

Наряду с большим практическим значением методов разделения рацематов для получения оптически активных веществ (ОАВ) в последние десятилетия становится весьма перспективным другой путь получения оптически активных соединений — асимметрический синтез (АС). Различие между этими двумя путями получения оптически активных веществ состоит в том, что при методах расщепления рацематов речь идет о разделении уже полученных (в равном количестве) энантиомеров, а при асимметрическом синтезе — о создании неравных количеств энантиомеров в процессе реакции их образования из прохиральных молекул.

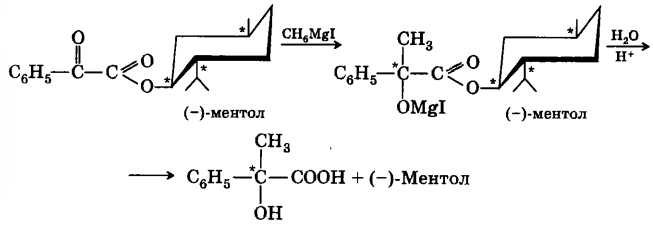
Первые асимметрические синтезы были проведены еще в начале века, но в связи с невысокими оптическими выходами[1] они не представляли практической ценности. Теперь же с появлением весьма эффективных асимметрических синтезов

[1] Оптический выход (ОВ) — избыток одного из энантиомеров, %. Определяется как процентное отношение удельного вращения продукта реакции к удельному вращению оптически чистого соединения. Та же величина называется оптической чистотой (ОЧ), когда речь идет о характеристике вещества. Если в реакции энантиомеры получены в соотношении 9 и 8%, то оптический выход и оптическая чистота составляют 84%.

этот путь начал широко использоваться для препаративного получения оптически активных веществ.

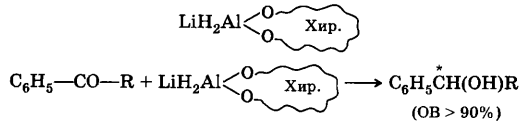
Идея асимметрического синтеза состоит в том, чтобы в процессе (чаще всего в переходном состоянии) в момент возникновения асимметрического атома в прохиральной молекуле на нее действовал какой-либо асимметрический агент. Если это асимметрическая молекула, то речь идет о так называемом *частичном асимметрическом синтезе*; если асимметрический агент имеет физическую природу, то об *абсолютном асимметрическом синтезе*.

В первом асимметрическом синтезе было осуществлено присоединение CH_3MgI к сложному эфиру фенилглиоксиловой кислоты и оптически активного природного спирта (−)-ментола:

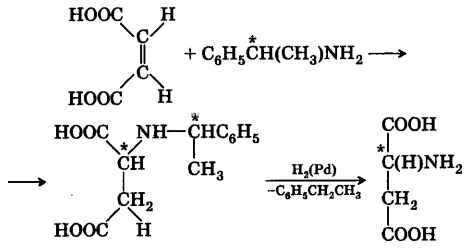


Воздействие асимметрического остатка (−)-ментола приводит к частичному асимметрическому синтезу, и после гидролиза сложноэфирной группы образуется соответствующая α-оксикислота с заметным преобладанием одного из изомеров (оптический выход 25%).

Прекрасные результаты получены при использовании комплексных восстанавливающих агентов. Так, при восстановлении арилалкилкетонов до спиртов комплексом алюмогидрида лития с оптически активным 2,2′-дигидроксибинафтилом-1,1′ оптический выход спиртов составил 85—100% (изомерия типа *o,o′*-динитродифеновой кислоты). В этом случае при обработке алюмогидрида лития одним из энантиомеров 2,2′-дигидроксибинафтила-1,1′ два гидридных атома водорода заменялись хиральным остатком бинафтила и образовывался хиральный восстанавливающий агент:

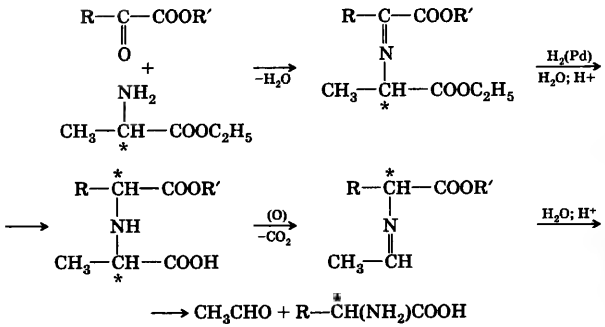


В случае присоединения оптически активного α-фенилэтиламина к малеиновой кислоте и последующем гидрогенолизе с отщеплением этилбензола аспарагиновая кислота получена с оптическим выходом 76%:



(ОВ 76%)

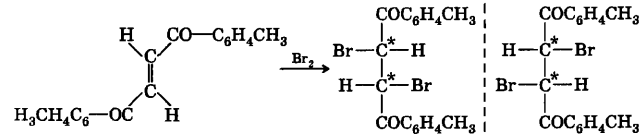
С довольно высоким оптическим выходом (до 70%) оптически активные аминокислоты могут быть получены по общей схеме, исходя из эфиров доступной природной оптически активной α-аминокислоты (чаще всего аланина). На первой стадии образуется производное шиффова основания, далее оно подвергается гидрогенолизу двойной связи C=N с предшествующим гидролизом сложноэфирной группы аланина, именно на этой стадии «наводится» оптическая активность. Далее при действии окислителя (*трет*-бутилгипохлорит) идет декарбоксилирование остатка аланина с окислением по его —C—N-связи; последующий гидролиз приводит к оптически активной α-аминокислоте:



В последнее время осуществлены удачные асимметрические синтезы с иммобилизованными хиральными агентами по схеме, похожей на схему получения оптически активного пролина по Даванкову (см. с. 446).

Успехи в реализации абсолютного асимметрического синтеза на сегодняшний день значительно скромнее, чем частичного. Однако только абсолютный асимметрический синтез может дать ответ на вопрос, как появились на Земле первые оптически активные органические соединения, без которых невозможна никакая жизнь. В этой связи возникает вопрос, какое природное физическое воздействие может быть асимметрическим. По-видимому, главную роль тут может играть циркулярно поляризованный свет[1], образующийся при отражении обычного света от водных поверхностей. Исследован целый ряд фотохимических процессов, приводящих при облучении прохиральных соединений циркулярно поляризованным светом к асимметрическим молекулам. Достоверно показано, что удается получать преобладание одного из энантиомеров в реакционном продукте, хотя и с весьма низким оптическим выходом.

Наиболее высокий достоверный оптический выход (6%) при абсолютном асимметрическом синтезе получен при бромировании парами брома энантиоморфных кристаллов *транс*-4,4′-диметилхалкона. При этом происходило 100% *транс*-присоединение брома по двойной связи, в результате чего образовывалось только два (а не четыре) энантиомера, хотя в ходе реакции и возникало два асимметрических атома углерода:



ОВ 6%

Тут в качестве хирального агента физической природы выступает энантиоморфность кристаллов исходного халкона.

Казалось бы, незначительные различия в физических и химических свойствах оптических изомеров не должны иметь

[1] В циркулярно поляризованном свете компонента электрического поля изменяется по направлению таким образом, что электрическое поле при движении по оси распространения света описывает спираль, отвечающую движению либо по часовой стрелке, либо против нее.

принципиального значения при их функционировании в живых организмах. Однако в обмене веществ в живой природе участвует только один из энантиомеров. Физиологически активны только определенные энантиомеры лекарственных препаратов, ферментов, феромонов. α-Аминокислоты только *L*-ряда принимают участие в построении бесчисленного многообразия белков. Наша пища тоже состоит в основном из оптически активных веществ. И сегодня самая важная проблема на пути создания искусственной пищи — это асимметрический синтез α-*L*-аминокислот и определенных оптических изомеров сахаров. Даже простейший живой организм легко реализует асимметрический синтез, что сегодня недоступно для самой крупной химической лаборатории. Однако вне всякого сомнения наступит время, когда основные компоненты пищи человечеству будет доставлять не малорентабельное сельское хозяйство, а химические заводы.

10. Дисперсия оптического вращения

Оптическое вращение, как правило, измеряется только при определенной длине волны — 589 нм (*D* — линия натрия). Однако существуют приборы для измерения оптической активности как функции длины волны, т. е. дисперсии оптического вращения.

Кривые дисперсии оптического вращения в ряде случаев очень чувствительны к небольшим структурным изменениям в молекуле. Это особенно ярко проявляется в оптически активных соединениях, содержащих рядом с асимметрическим центром хромофорные группы, вызывающие аномалии на обычно плавных кривых дисперсии вращения. Так, для *цис*- и *транс*-10-метилдекалонов-2 при длине волны 589 нм наблюдается небольшая величина вращения по сравнению с величиной вращения в интервале 270—400 нм (рис. 81). При уменьшении длины волны от 589 нм кривая дисперсии вращения *транс*-изомера (кривая *2*) проходит через максимум при 390 нм и далее меняет знак. В таких случаях говорят, что соединение проявляет *положительный эффект Коттона*. Ход кривой дисперсии вращения, при котором кривая сначала проходит через минимум, а потом через максимум, как в случае *цис*-изомера (кривая *1*), называют *отрицательным эффектом Коттона*.

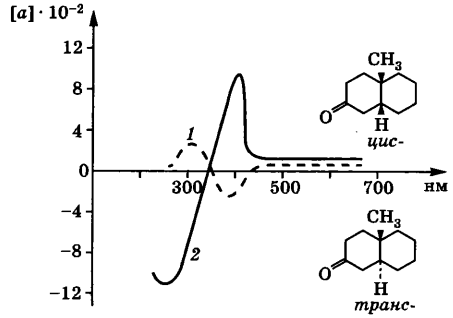


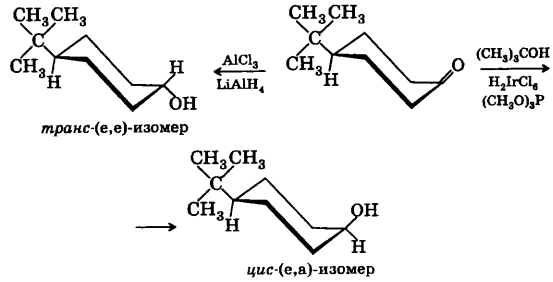
Рис. 81. Кривые дисперсии оптического вращения *цис*- (*1*) и *транс*-10-метилдекалона-2 (*2*)

Кривые дисперсии оптического вращения часто оказываются полезными при определении конфигурации соединения, открытии ряда функциональных групп, выяснении тонких структурных особенностей и т. д.

11. Динамическая стереохимия

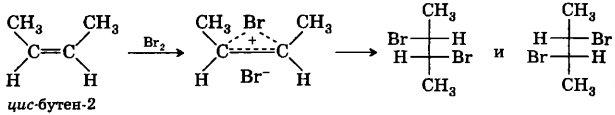
Ранее мы обсуждали лишь вопросы стереохимии структур (конформации и конфигурации). Однако весьма важен и раздел, касающийся стереохимической направленности реакции[1]. Так, например, если без учета стереохимических факторов осуществлять синтез одного из изомеров резерпина, обладающего фармакологическим действием (см. гл. 24), то из-за имеющихся в резерпине шести асимметрических атомов углерода ($2^6 = 64$ изомера) придется проводить сначала раскристаллизацию 32 диастереомерных пар, а потом еще и разделение одной из нужных пар на оптически активные изомеры. Такая задача практически невыполнима. Поэтому необходимо найти такие схемы синтезов, при которых будет получаться по возможности лишь один из стереоизомеров.

Рассмотрим несколько примеров простейших стереоспецифических синтезов. Пользуясь различными методами восстановления при восстановлении 4-*трет*-бутилциклогексанона, можно получить чистые *цис*- или *транс*-изомеры:



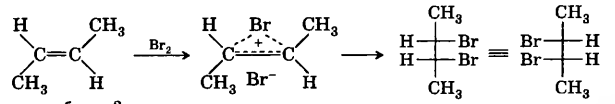
[1] См. кн.: *Моррисон Дж., Мошер Г.* Асимметрические органические реакции. М., Мир, 1973.

Так как присоединение галогенов идет через «жесткие» циклические ониевые ионы, заряженные положительно, атака аниона брома идет в *транс*-положение к связи C···Br в ониевом ионе. Поэтому из *цис*-бутена-2 образуется рацемическая смесь (+, −)-2,3-дибромбутанов:



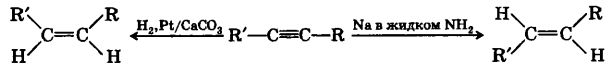
цис-бутен-2

а из *транс*-бутена-2 — мезо-2,3-дибромбутан:



транс-бутен-2

Можно осуществить стереонаправленное восстановление алкинов до алкенов: при восстановлении натрием в жидком аммиаке образуется *транс*-алкен, а при каталитическом восстановлении над специальным катализатором Линдлара — *цис*-алкен:



цис-изомер *транс*-изомер

ГЛАВА

21 *Сахара*

Сахара (углеводы) являются одной из наиболее важных и распространенных групп природных органических соединений. Они составляют до 80% массы сухого вещества растений и около 2% сухого вещества животных организмов.

Высокомолекулярные сахара (целлюлоза) являются главным опорным материалом растительных клеток. Биополимеры на основе углеводов обеспечивают нас одеждой (хлопок, лен, вискоза), строительным материалом и топливом (древесина), питательными веществами (сахароза, крахмал).

Важным природным источником углеводов являются так называемые *гликозиды*: они широко распространены и представляют собой соединения углеводов с другими классами соединений, например с фенолами или спиртами. Природным источником углеводов являются также вещества типа танинна. В них гидроксильные группы сахаров этерифицированы ароматическими полиоксикислотами (дигалловой или галловой).

Животные организмы не способны синтезировать сахара и получают их с различными пищевыми продуктами растительного происхождения. В растениях углеводы образуются из оксида углерода(IV) и воды в процессе сложной реакции *фотосинтеза*, осуществляемого за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений — *хлорофилла*:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[2867\ кДж/моль]{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow$$

1. Классификация и строение

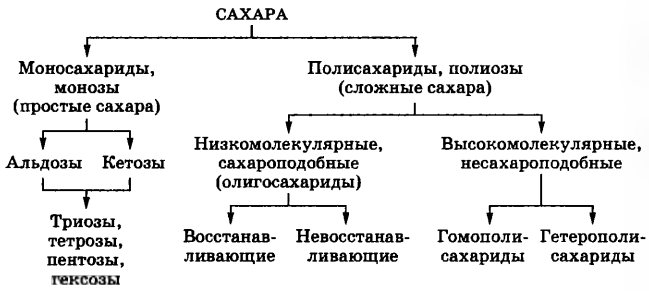
Свое название углеводы (гидраты углерода) получили потому, что соотношение водорода и кислорода в молекулах пер-

вых известных их представителей было 2 : 1, вследствие чего их рассматривали как соединения углерода с водой:

$C_6H_{12}O_6 = 6C \cdot 6H_2O$ (глюкоза) $\qquad C_{12}H_{22}O_{11} = 12C \cdot 11H_2O$ (сахароза)

По мере развития химии углеводов оказалось, что такое представление ошибочно. Так, существуют углеводы (рамноза $C_6H_{12}O_5$, дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ и др.), в которых соотношение водорода и кислорода иное. Однако прежнее название, прочно укоренившееся и широко распространенное в литературе, сохранилось.

Сахара классифицируются следующим образом:



Моносахариды являются многоатомными альдегидо- или кетоспиртами (полиоксиальдегидами или полиоксикетонами). В зависимости от числа углеродных атомов в цепи они делятся на тетрозы (4С), пентозы (5С), гексозы (6С) и т. д., которые содержат альдегидную или кетонную группу и подразделяются соответственно на *альдозы* и *кетозы*.

Полисахариды образуются из моносахаридов при конденсации их в процессе биосинтеза. Реакция сопровождается выделением молекул воды и усложнением молекулы:

$$n C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-(n-1)H_2O} (C_6H_{10}O_5)_n$$

При гидролизе полисахаридов наблюдается обратное явление: присоединение молекул воды, разрыв цепи в местах нахождения кислородных мостиков и упрощение молекулы (см. далее разд. 9 и 10):

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{(n-1)H_2O} n C_6H_{12}O_6$$

Полисахариды делятся на сахароподобные (олигосахариды) и несахароподобные.

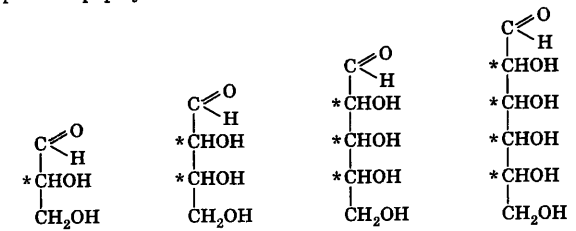
Низкомолекулярные (*сахароподобные*) полисахариды содержат в молекуле небольшое число (2—10) остатков моноз. Они хорошо растворяются в воде, имеют сладкий вкус и ярко выраженное кристаллическое строение. Одни из них (мальтоза, лактоза) восстанавливают ионы меди(II) (фелингову жидкость), они называются *восстанавливающими*. Другие (сахароза, трегалоза) не восстанавливают, и поэтому их относят к *невосстанавливающим* олигосахаридам.

Высокомолекулярные (*несахароподобные*) полисахариды содержат от десятков до нескольких десятков тысяч остатков моноз; они нерастворимы в воде, безвкусны и не имеют ярко выраженного кристаллического строения.

Если молекулы полисахарида состоят из остатков одного моносахарида, он называется *гомополисахаридом*. *Гетерополисахариды* содержат в цепи остатки различных моносахаридов.

2. Моносахариды. Альдозы. Изомерия. Конфигурация и генетические ряды

Как указывалось выше, альдозы по числу атомов углерода в них делятся на триозы, тетрозы, пентозы и гексозы, состав и строение которых могут быть выражены следующими структурными формулами:



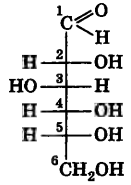
Все альдозы содержат асимметрические атомы углерода и существуют в виде нескольких оптических изомеров. Общее число изомеров N может быть определено по формуле Фишера: $N = 2^n$, где n — число асимметрических атомов углерода. Для

каждого из оптических изомеров существует один его оптический антипод — энантиомер, остальные являются диастереомерами.

Таким образом, две (2^1) триозы составляют одну пару антиподов, четыре (2^2) тетрозы — две пары, восемь (2^3) пентоз — четыре пары, шестнадцать (2^4) гексоз — восемь пар антиподов, которые относятся к двум рядам: правому (*D*-ряд) и левому (*L*-ряд).

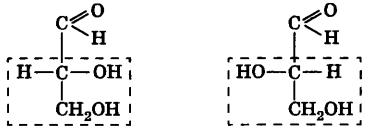
Все альдозы хорошо изучены. Одни из них выделены из природных продуктов, другие получены синтетически. Для всех альдоз установлены относительные конфигурации, т. е. пространственное расположение заместителей у асимметрических атомов относительно конфигурации (пространственного строения) *D*-глицеринового альдегида.

Для более быстрого и удобного написания конфигурации моноз Э. Фишер предложил изображать их проекционными формулами. Углеродная цепь изображается вертикальной линией, на концах которой пишут первую и последнюю функциональные группы (альдегидную группу всегда пишут вверху). Группы H и OH пишут справа или слева от цепи, в соответствии с их пространственным расположением в молекуле. Например, глюкоза, по Фишеру, пишется так:



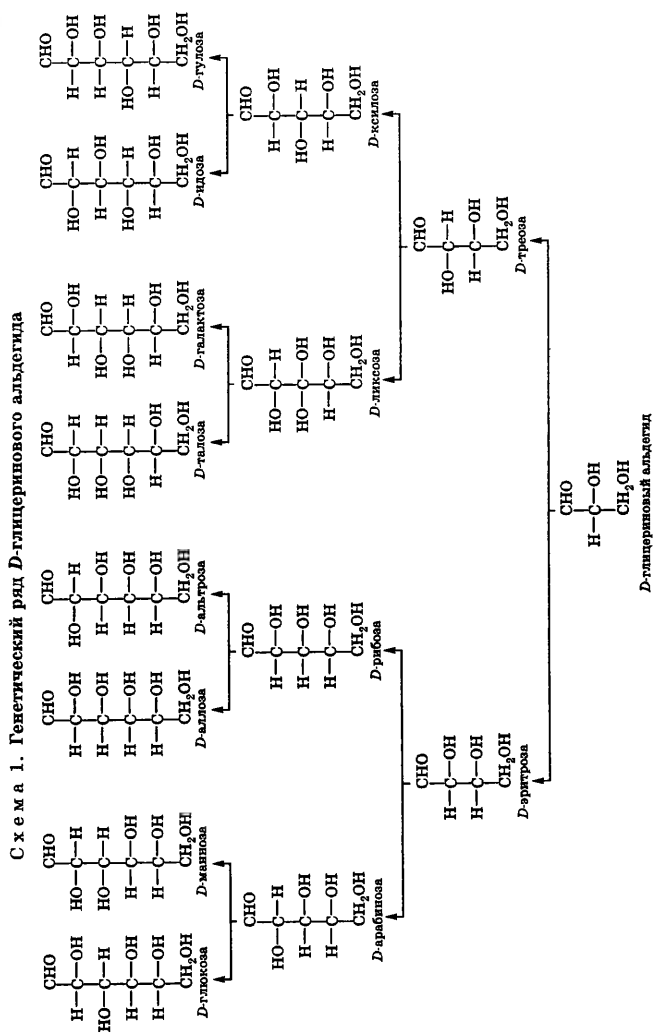
D-глюкоза

Представить себе пространственное строение оптических изомеров альдоз удобнее всего, если выводить их из глицеринового альдегида. Он существует в виде двух антиподов (см. схему 1):



D(+) *L*(−)

Схема 1. Генетический ряд *D*-глицеринового альдегида



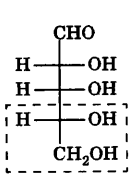
Принадлежность моносахарида к тому или иному генетическому ряду определяется по конфигурации его последнего (считая от альдегидной группы) асимметрического атома углерода. Если она соответствует конфигурации *D*-глицеринового альдегида, т. е. если гидроксил стоит справа, то моноза относится к *D*-ряду. Если же гидроксил стоит слева и конфигурация последнего асимметрического атома монозы соответствует *L*-глицериновому альдегиду, ее относят к *L*-ряду.

Принадлежность моносахарида к *D*- или *L*-ряду указывает только на то, что он может быть получен (формально) из *D*- или *L*-глицеринового альдегида. Направление вращения растворами моносахаридов плоскополяризованного луча света зависит от конфигурации всех асимметрических атомов. Поэтому принято конфигурацию моноз, т. е. принадлежность к тому или иному генетическому ряду, обозначать большими буквами, соответственно *D* и *L*, а направление вращения — знаками: (+) — вправо и (−) — влево. Знак вращения ставится после буквенных обозначений. Например, написав *D*(−)-рибоза, мы указываем, что рибоза относится к *D*-генетическому ряду, но вращает поляризованный свет влево.

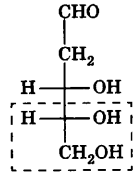
Альдозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией лишь у асимметрического атома углерода, соседнего с карбонильной группой, называются *эпимерами*[1] (см. далее разд. 6 — *D*-глюкоза и *D*-манноза).

Наиболее широко распространены в природе пентозы и гексозы.

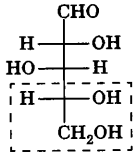
Из альдопентоз наиболее известны *D*-рибоза и *D*-дезоксирибоза, входящие в состав нуклеиновых кислот, и *D*-ксилоза, входящая в состав некоторых полисахаридов — пентозанов:



D-рибоза



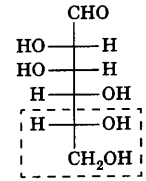
2-дезокси-*D*-рибоза



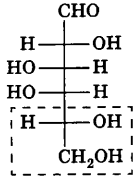
D-ксилоза

[1] Эпимерами в более широком смысле этого понятия называются оптические изомеры, отличающиеся конфигурацией лишь у одного из асимметрических атомов молекулы, но в таком случае обязательно должно быть указано у какого. В сахарах наиболее обычно использование определения, приведенного выше.

Из альдогексоз кроме широко распространенной *D*-глюкозы довольно часто встречаются *D*-манноза и *D*-галактоза:



D-манноза



D-галактоза

Большинство природных моносахаридов относятся к *D*-ряду.

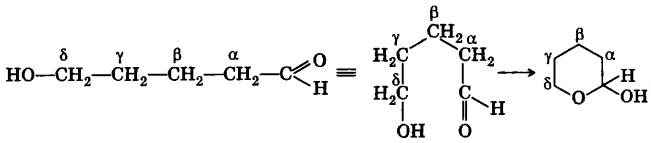
3. Циклические формы моносахаридов. Таутомерия

Уже давно были известны свойства моноз, которые не могли быть объяснены предложенными для них формулами оксиальдегидов и оксикетонов. В частности, казалось непонятным, что альдозы не дают реакции с фуксинсернистой кислотой и очень медленно взаимодействуют с гидросульфитом натрия. В то же время наблюдалась повышенная реакционная способность одной из гидроксильных групп, наличие в два раза большего числа изомеров, чем предсказывает формула Фишера, мутаротация — изменение угла вращения свежеприготовленных растворов и др.

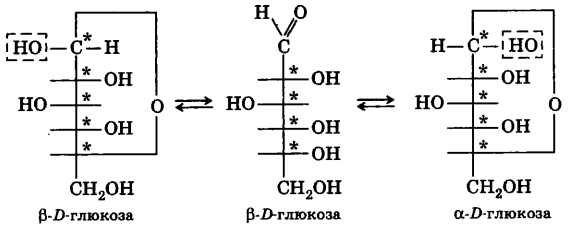
Для объяснения этих противоречий еще в конце прошлого столетия было высказано предположение, впоследствии подтвердившееся, что моносахариды могут иметь двоякое строение: не только альдегидо- и кетоспиртов, но и внутренних циклических полуацеталей, не содержащих свободной альдегидной (или кетонной) группы, но легко дающих ее при разрыве цикла. В результате дальнейших исследований оказалось, что в кристаллическом состоянии моносахариды (монозы) имеют циклическое строение, а в растворах представлены циклическими и открытыми оксоформами, находящимися в динамическом равновесии — *цикло-цепная таутомерия*. Поэтому в зависимости от условий они могут реагировать и как оксиальдегиды или оксикетоны, и как полуацетали. Равновесие сдвигается в сторону той формы, которая принимает участие

в реакции, и в конечном счете вся моноза реагирует в одной форме.

Образование циклических форм обусловлено взаимодействием альдегидной группы с гидроксилом пятого (C_5) или, реже, четвертого (C_4) углеродного атома. Эти атомы из-за конфигурации углеродной цепи могут сближаться друг с другом в пространстве без возникновения углового напряжения. Такие превращения характерны не только для моносахаридов. Так, например, известно, что δ-оксивалериановый альдегид способен к существованию только в виде циклического полуацеталя:



Циклизация моносахаридов происходит так, что атом водорода гидроксильной группы (C_5) присоединяется к кислороду альдегидной группы за счет разрыва π-связи, образуя так называемый *полуацетальный*, или *гликозидный*, гидроксил (в формулах заключен в рамку):



β-*D*-глюкоза β-*D*-глюкоза α-*D*-глюкоза

Атом кислорода гидроксильной группы у атома C_5 после отщепления от него водорода соединяется с атомом углерода альдегидной группы C_1. Таким образом, возникает кислородный мостик, связывающий углеродные атомы C_1 и C_5 и замыкающий шестичленный цикл.

Образовавшиеся соединения относятся по своей структуре к внутренним циклическим полуацеталям. Поэтому формы

моноз, имеющих такое строение, называются *циклическими* или *полуацетальными*. Циклические полуацетали, содержащие шесть атомов в цикле, называют еще δ-окисными, так как они содержат δ-окисное кольцо; если же в цикле пять атомов, то они называются γ-окисными.

В полуацетальной форме нет свободной альдегидной группы. Первый атом углерода (группы $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$) превратился в асимметрический.

В молекуле появился новый (пятый) асимметрический центр. В результате при замыкании цикла из одной открытой альдегидной формы (оксоформы) получаются две циклические полуацетальные формы, отличающиеся одна от другой пространственным расположением полуацетального гидроксила.

Та циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил расположен по одну сторону с гидроксилом, определяющим конфигурацию монозы (принадлежность к *D*- или *L*-ряду), называется *α-формой*. Иными словами, у α-формы полуацетальный гидроксил находится условно в *цис*-положении с гидроксилом последнего (от группы $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$) асимметрического атома углерода независимо от того, свободен он или входит в цикл.

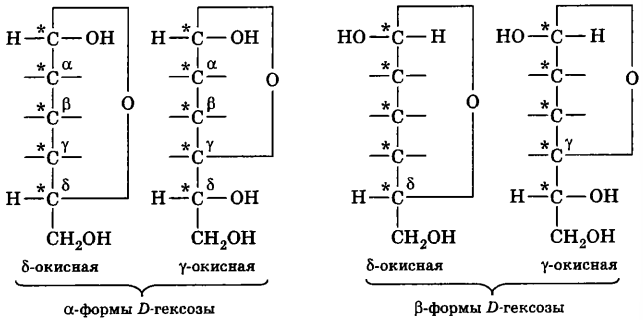
Циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил находится условно в *транс*-положении с гидроксилом, определяющим конфигурацию, называется *β-формой*.

α- и β-Формы не являются антиподами, а представляют собой *диастереомеры*. Такие циклические диастереомерные формы альдоз, отличающиеся конфигурацией у первого углеродного атома, называются *аномерами* (частный случай диастереомеров).

Физические и химические свойства аномеров различны. Так, α-*D*-глюкоза труднее, чем β-*D*-глюкоза, растворима в воде, ее температура плавления 146 °С, $[\alpha]_D^{20} = +113°$. β-*D*-Глюкоза хорошо растворима в воде и проще всего может быть получена при кристаллизации *D*-глюкозы из пиридина; она плавится при 149 °С, $[\alpha]_D^{20} = +19°$.

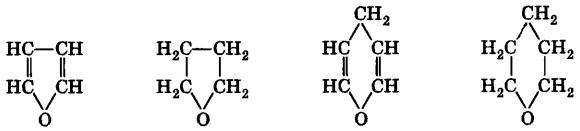
Альдегидная группа монозы может реагировать также с гидроксилом атома C_4. И в этом случае получаются две аномерные полуацетальные формы. Однако они будут иметь не

шести-, а пятичленные (γ-окисные) циклы, так как кислородный мостик соединяет углеродные атомы C_4 и C_1:



В циклических формах моноз на один асимметрический атом углерода больше, чем в открытых, поэтому у них в два раза большее число оптических изомеров (за счет α- и β-форм), что объясняет несоответствие между количеством реально существующих изомеров и предсказанных по формуле Фишера.

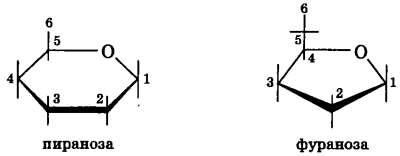
Для более удобного написания и наименования полуацетальных форм моноз Хеуорс предложил рассматривать их как производные гидрированных гетероциклов пирана и фурана:



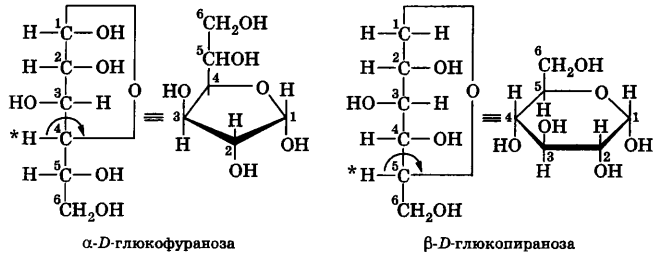
Моносахариды, имеющие пятичленное (γ-окисное) кольцо, как у фурана, называют *фуранозами*. Имеющие шестичленное (δ-окисное) кольцо относят к производным пирана и называют *пиранозами*. Перед названием типа цикла пишут начальный слог наименования сахара, например α-*D*(+)-глюкопираноза, β-*D*(−)-рибофураноза и т. д.

Строение пираноз и фураноз удобнее изображать «перспективными» формулами (формулами Хеуорса).

Атом кислорода всегда располагают в правом верхнем углу. Для более отчетливого изображения плоскости кольца часть его, обращенная к читателю, обозначается утолщенными линиями. Углеродные атомы, входящие в цикл, как правило, не пишутся, а только нумеруются. Через них проводят вертикальные линии, на концах которых пишут водородные атомы и гидроксильные группы в соответствии с их пространственным расположением в молекуле:



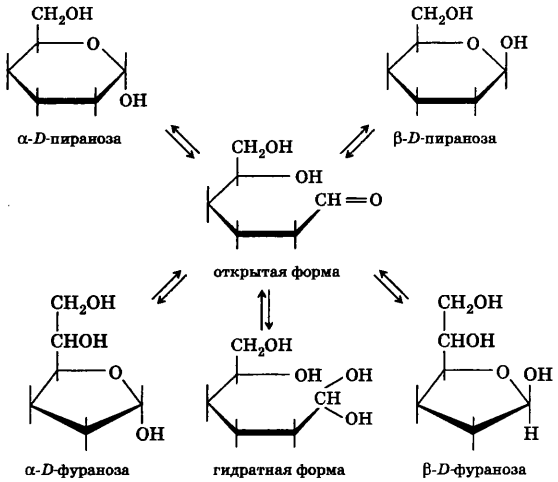
При этом атомы и группы, находящиеся с левой стороны цепочки, размещают над плоскостью кольца, т. е. сверху него, за исключением атома водорода, при C^4 в фуранозах и C^5 в пиранозах, а гидроксильные группы и водородные атомы, расположенные с правой стороны цепи, размещают под плоскостью кольца, т. е. внизу:



В кристаллическом состоянии моносахариды имеют строение внутренних циклических полуацеталей (пираноз и фураноз). В растворе под влиянием растворителя часть из них изменяет свою структуру и переходит из циклической формы в открытую.

Этот процесс является обратным процессу замыкания цикла: кислородный мостик разрушается, атом водорода полуацетального гидро-

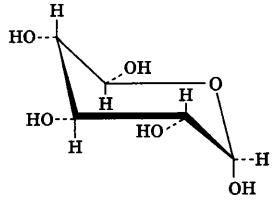
ксила присоединяется к атому кислорода мостика и образует с ним гидроксильную группу при C_5. Атом кислорода гликозидного гидроксила после отщепления от него атома водорода соединяется с C^1 двойной связью, давая альдегидную группу. Так образуется открытая альдегидная форма:



Часть молекул снова переходит в полуацетальную форму, давая уже не только исходную, например, α-форму, но и ее аномер — β-форму. При этом наряду с шестичленными могут образовываться пятичленные циклические полуацетали (в α- и β-форме). Вновь возникшие окисные формы также частично размыкаются, давая открытую альдегидную форму.

В растворе переход одной формы в другую (таутомерия) происходит непрерывно. Через определенное время скорость этих процессов стабилизируется и в растворе наступает подвижное (динамическое) равновесие, при котором количество всех форм остается постоянным. При этом большая часть молекул альдозы находится в α- и β-шестичленных (пиранозных) циклических формах и лишь 0,02—0,4% — в открытой альдегидной форме (только у рибозы содержание открытой формы достигает 8,5%). Поэтому водные растворы альдоз не дают некоторых реакций на альдегидную группу (или дают их очень медленно). У кетоз (например, у фруктозы) содержание кетоформы в водных растворах больше и достигает нескольких процентов.

Формулы Хеуорса подразумевают плоское строение кольца. Это приблизительно верно лишь для фураноз. Рентгеноструктурные исследования моносахаридов показали, что пиранозы существуют в виде кресловидной конформации (аналогично конформации типа «кресло» для циклогексана), причем такой, в которой максимально возможное число объемистых заместителей (четыре) расположено экваториально. Согласно этим данным, α-*D*-глюкопираноза имеет вид:



где --- — экваториальные заместители.

4. Мутаротация

При растворении чистой α-*D*-глюкозы[1] ($[\alpha]_D^{20} = +113°$) в воде через некоторое время в растворе появляются молекулы открытой альдегидной формы, и из нее — снова обе циклические формы α- и β-*D*-глюкозы (для β-глюкозы $[\alpha]_D^{20} = +19°$). По мере прохождения этих реакций постепенно количество молекул α-формы будет уменьшаться, а количество молекул β-формы — увеличиваться до наступления равновесия. Внешним проявлением этого процесса является постепенное уменьшение угла вращения свежеприготовленного раствора α-глюкозы с +113° до +52° по мере стояния раствора. Конечно, в равновесии будут находиться все таутомерные формы глюкозы, но α- и β-глюкопиранозы, как уже говорилось, преобладают.

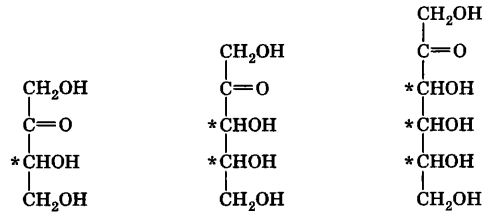
При внесении в воду кристаллов чистой β-*D*-глюкозы ($[\alpha]_D^{20} = +19°$) наблюдается аналогичная картина. Часть молекул ее через открытую альдегидную форму переходит в α-форму ($[\alpha]_D^{20} = +113°$). При этом изменяется угол вращения свежеприготовленного раствора. Но в случае β-глюкозы угол вращения раствора увеличивается от +19 до +52° до момента наступления равновесия, когда в растворе содержится та же равновесная смесь всех таутомерных форм.

[1] Чистые α- и β-*D*-глюкозы могут быть получены дробной кристаллизацией *D*-глюкозы из абсолютного спирта, а β-форма — кристаллизацией *D*-глюкозы из пиридина.

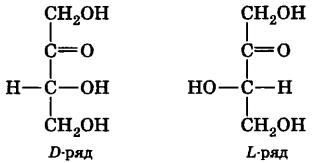
Изменение угла вращения свежеприготовленных растворов сахаров называется *мутаротацией*. Оно связано с переходом одних таутомерных форм сахара в другие до наступления состояния таутомерного равновесия.

5. Кетозы

Кетозы являются изомерами альдоз с тем же числом углеродных атомов и также подразделяются на тетрозы, пентозы, гексозы и т. д. Их состав и строение выражаются общими формулами:

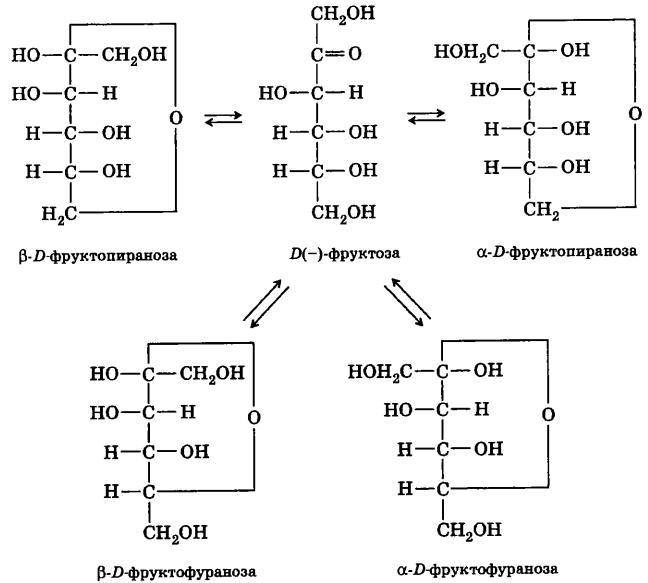


Кетозы содержат на один асимметрический атом меньше, чем соответствующие им альдозы, и поэтому имеют меньшее число оптических изомеров. А именно: кетотетрозы — 2, кетопентозы — $2^2 = 4$, кетогексозы — $2^3 = 8$ и т. д. Оптические изомеры кетоз, так же как и альдоз, относят к двум рядам: *L* и *D*. Принадлежность к *D*- или *L*-ряду определяется по расположению гидроксила у последнего (считая от группы C=O) асимметрического атома углерода, соответствующего исходному глицериновому альдегиду:



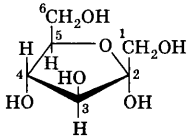
Кетозы, как и альдозы, существуют в двух формах: открытой кетонной (оксо-форма) и циклической полуацетальной. Замыкание цикла происходит в результате внутримолекулярного присоединения гидроксильной группы к карбонильной группе за счет разрыва π-связи. Но так как у кетоз карбонильная группа находится у второго атома углерода, она реагирует с гидроксилом или пятого углеродного атома (C_5), образуя γ-окисное фуранозное кольцо, или шестого (C_6), давая δ-окисное пиранозное кольцо. Причем полуацетальный (гликозидный) гидроксил образуется при втором углеродном атоме. Циклические α- и β-формы могут переходить в открытую форму и через нее друг в друга.

На примере наиболее важного представителя — *D*-(−)-фруктозы — таутомерию кетоз можно выразить следующей схемой:

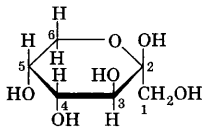


Внешним проявлением перехода одной формы кетозы в другую является *мутаротация* — изменение величины угла вращения свежеприготовленных растворов.

При написании открытых форм кетоз пользуются проекционными формулами Фишера. Для циклических форм применяют формулы Хеуорса:

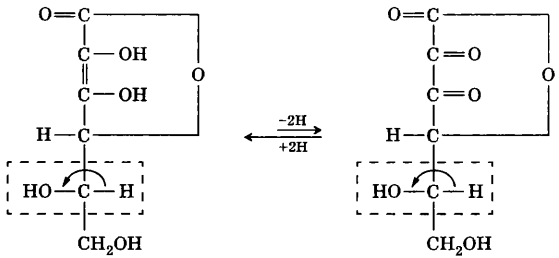


α-*D*(−)-фруктофураноза



β-*D*(−)-фруктопираноза

Генетически близок по строению к моносахаридам *витамин* С, или *аскорбиновая кислота*, которая принадлежит к *L*-ряду. В молекуле аскорбиновой кислоты два имеющихся енольных гидроксила обусловливают ее кислотные свойства. Поэтому она легко дает соли с щелочными металлами. Аскорбиновая кислота — сильный восстановитель и легко окисляется даже слабыми окислителями, превращаясь при этом в дегидроаскорбиновую кислоту, последняя при восстановлении снова дает аскорбиновую кислоту:



L-аскорбиновая кислота

дегидроаскорбиновая кислота

Аскорбиновая кислота (антицинготный витамин) широко распространена в природе, в плодах шиповника ее содержится до 1000 мг на 100 г, в лимоне — 50 мг, в петрушке — 150 мг. Суточная потребность человека в витамине С около 70 мг. К сожалению, аскорбиновая кислота мало устойчива при нагревании и хранении при доступе кислорода. В настоящее время освоен промышленный синтез витамина С на основе

D-сорбита. Аскорбиновая кислота является прекрасным консервантом при производстве сухого молока и консервированных фруктов.

6. Свойства моносахаридов

Окисление. При осторожном окислении альдоз, например бромной водой, образуются одноосновные полиоксикислоты с тем же числом углеродных атомов — так называемые *альдоновые кислоты*; глюкоза дает глюконовую кислоту, маннноза — манноновую кислоту и т. д.:

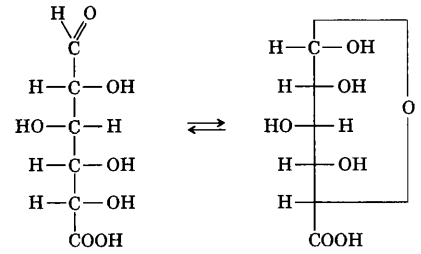
$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{O} CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$$

При более сильном окислении (например, концентрированной HNO_3) образуются двухосновные оксикислоты (сахарные кислоты); двухосновная оксикислота, получаемая при окислении глюкозы, называется глюкосахарной кислотой:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{3O} HOOC-(CHOH)_4-COOH + H_2O$$

И альдоновые, и сахарные кислоты из-за отсутствия карбонильной группы уже не обладают способностью к цикло-цепной таутомерии.

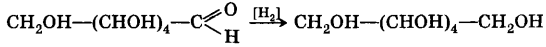
Альдоновые кислоты не следует путать с *уроновыми кислотами* — производными моносахаридов, которые довольно широко распространены в природе. Уроновые кислоты являются полиоксиальдегидокислотами, например:



D-глюкуроновая кислота

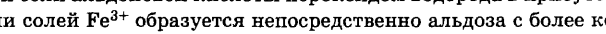
Уроновые кислоты, как и обычные моносахариды, способны к цикло-цепной таутомерии.

Восстановление. При восстановлении моносахаридов они переходят в многоатомные спирты:

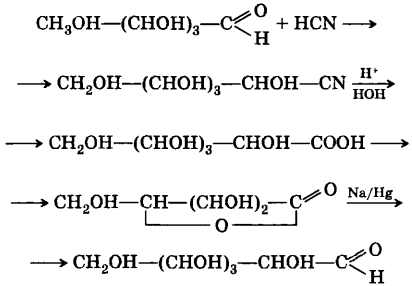


Так, при восстановлении *D*-глюкозы образуется шестиатомный спирт *D*-сорбит.

Укорачивание цепи альдоз. При окислении кальциевой соли альдоновой кислоты пероксидом водорода в присутствии солей Fe^{3+} образуется непосредственно альдоза с более короткой (на один атом углерода) углеродной цепью (низшая альдоза):



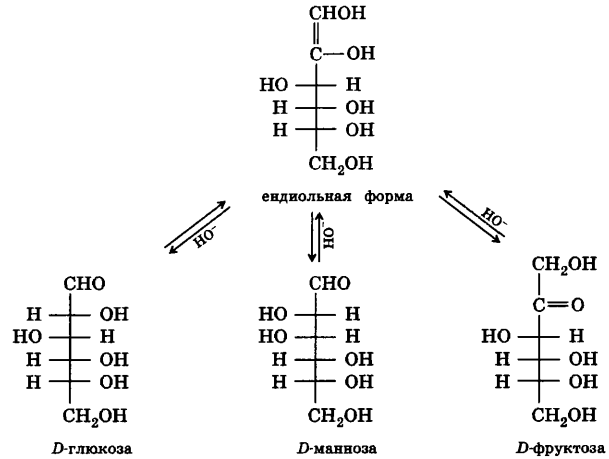
Удлинение цепи альдоз. Альдегидная группа альдозы присоединяет обычным путем синильную кислоту. Образующийся циангидрин гидролизуется до содержащей на один атом больше (высшей) альдоновой кислоты, которая в виде лактона может быть восстановлена амальгамой натрия до высшей альдозы:



Реакции удлинения и укорачивания цепи играют крайне важную роль в определении стереохимической конфигурации моносахаридов и выводе генетических рядов, так как при удлинении или укорачивании цепи стереохимическая конфигурация основной части молекулы не меняется.

Эпимеризация моносахаридов. Под действием разбавленных щелочей (или органических оснований) при нагревании эпимерные альдозы переходят друг в друга и в соответствующую кетозу. Так, *D*-глюкоза при нагревании с 2М раствором NaOH превращается в смесь, содержащую кроме исходной *D*-глюкозы еще *D*-маннозу (эпимер *D*-глюкозы) и *D*-фруктозу. Кетозы в этих условиях тоже превращаются в смесь исходной кетозы и обеих эпимерных альдоз. Эпимеризация объясняется енолизацией сахара под действием щелочи. При енолизации из *D*-глюкозы, *D*-маннозы, *D*-фруктозы образуется один и тот же наиболее «кислый» эндиол.

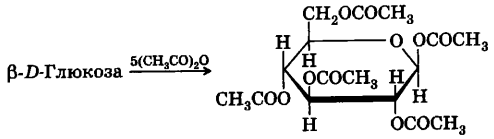
Очевидно, что при обратном превращении эндиола в карбонильную форму могут образовываться все три перечисленных выше сахара:



При действии крепких щелочей моносахариды разлагаются, и раствор при этом буреет.

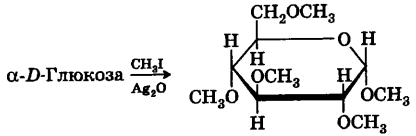
Действие алкоголятов. При действии алкоголятов некоторых металлов (щелочных, щелочно-земельных, меди, бора и др.) на моносахариды атомы водорода гидроксильных групп (и в первую очередь в полуацетальном гидроксиле) замещаются на ионы металла. Образующиеся соединения называются *сахаратами*.

Действие ацилирующих агентов. При действии на моносахариды или сахараты ангидридов кислот или других ацилирующих агентов образуются сложные эфиры циклических форм моноз, например:



пентаацетил-β-*D*-глюкопираноза

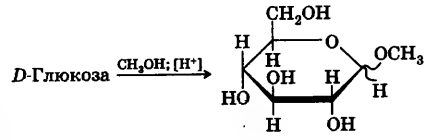
Метилирование моносахаридов. Атомы водорода в гидроксильных группах моноз можно заменить на углеводородные радикалы, например метильные группы, действием метилирующих агентов:



пентаметил-α-*D*-глюкопираноза

7. Гликозиды

Особенно легко происходит замещение в циклических формах моносахаридов атома водорода в полуацетальном гидроксиле; при этом образуются так называемые *гликозиды*. Например, метилглюкозид[1] можно легко получить из глюкозы и метилового спирта в кислой среде:

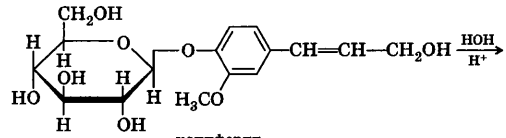


α- или β-метилглюкозид

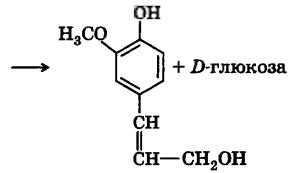
[1] Разница в понятиях «гликозид» и «глюкозид» объяснена в разд. 9 этой главы.

Обозначение связи волнистой линией в данном случае говорит о том, что взаимное положение заместителей относительно цикла не ясно (или имеется смесь, как в данном случае, обеих α- и β-форм).

Гликозиды весьма широко распространены в растительном мире. В подавляющем большинстве природных гликозидов в качестве сахарной компоненты выступает *D*-глюкоза, и почти все они являются β-глюкозидами. Несахарная компонента называется агликоном и, как правило, обладает сложным строением. Обычно гликозиды классифицируются по агликоновой компоненте. В качестве примера можно привести формулу *конифери́на* — гликозида, содержащегося в хвойных и в спарже. Он образован конифериловым спиртом (см. разд. 13 этой главы) и *D*-глюкозой:



конифери́н

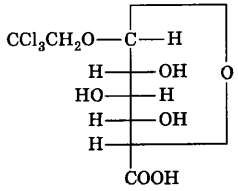


конифери́ловый спирт

Конифери́н относится к так называемым О-гликозидам, в них агликон связан с остатком монозы через атом кислорода. Важное значение имеют и азотсодержащие, так называемые N-гликозиды, в которых агликон связан с монозой через атом азота. К ним относятся, в частности, нуклеозиды, играющие важную роль в передаче наследственных признаков (см. гл. 25).

Так как в гликозидах отсутствует свободный полуацетальный гидроксил, они не способны к таутомерии в нейтральных водных растворах, не мутаротируют и не проявляют восстанавливающих свойств. Их гидролиз по полуацетальному гидроксилу проходит легко в довольно мягких условиях и приводит к образованию моносахарида и агликона. Уроновые кислоты

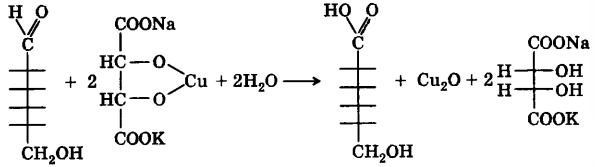
также очень легко дают соединения типа гликозидов и играют крайне важную роль в процессах метаболизма, выводя из организма с мочой вредные вещества, связывая их в гликозиды:



гликозид из *D*-глюкуроновой кислоты и трихлорэтанола

8. Методы идентификации моносахаридов

Обычно если удалось доказать, что в исследуемой молекуле присутствует большое число гидроксильных групп и альдегидная группа, с большой степенью достоверности можно утверждать, что соединение относится к классу углеводов. Наличие альдегидной группы и оксигрупп устанавливается обычными методами (см. гл. 13 и 16). Однако так как моносахариды в водных растворах находятся в основном в циклической форме, они не дают в мягких условиях некоторых характерных для альдегидов реакций: не образуют окрашивания с фуксинсернистой кислотой и очень медленно присоединяют гидросульфит натрия. И альдозы, и кетозы дают реакцию «серебряного зеркала» и выделяют оксид меди(I) из фелинговой жидкости. С кетозами это происходит из-за идущего в этих условиях процесса эпимеризации. При обработке альдозы реактивом Фелинга — щелочным раствором сегнетовой соли $NaOOCH(OH)CH(OH)COOK \cdot 4H_2O$ и сульфата меди(II) — она окисляется до альдоновой кислоты:



Методы ИК- и УФ-спектроскопии дают ту же информацию, что и для классов спиртов и альдегидов (см. гл. 13 и 16). Широко используется также хроматография на бумаге[1].

[1] См.: *Грандберг И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М., Дрофа, 2001.

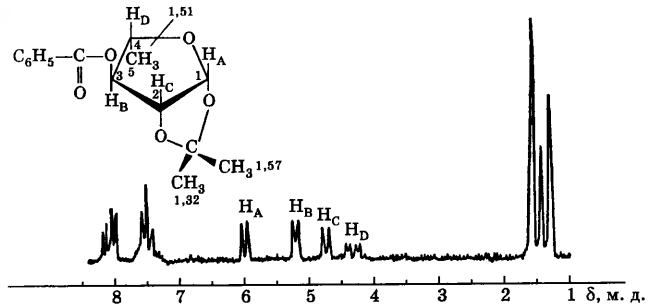


Рис. 82. ПМР-спектр
1,2-изопропилиден-3-бензоил-5-дезокси-β-*L*-арабинозы
(J_{AC} = 4,2 Гц; J_{BC} = 0,5 Гц; J_{BD} = 1,8 Гц)

На рис. 82 изображен спектр ПМР 1,2-изопропилиден-3-бензоил-5-дезокси-β-*L*-арабинофуранозы. В сильных полях находятся синглеты неэквивалентных метильных групп изопропилиденовой защиты; там же расположен дублет от CH_3-группы в положении 5, слабопольный сигнал которого совпадает с синглетом метила при 1,57 м. д. Из-за расщепления на CH_3-группе H в положении 5 дает квадруплет в области 4,33 м. д. Каждый из оставшихся протонов цикла дает дублет в соответствующих областях, как показано на рис. 82. Мультиплет в области 7,5—8,2 м. д. обусловлен фенильной группой.

9. Сложные сахара

Олигосахариды. Дисахариды. Сложными называются углеводы, молекулы которых, присоединяя воду, расщепляются на молекулы моносахаридов или более простых полисахаридов. Они разделяются на две группы: низкомолекулярные *олигосахариды* и высокомолекулярные — *полисахариды*. К первой группе относят сахара, которые по свойствам приближаются к свекловичному сахару. Они большей частью хорошо кристаллизуются, растворимы в воде, обладают сладким вкусом и определенной молекулярной массой. Простейшими из них являются дисахариды. Дисахаридами называются такие углеводы, молекула которых, присоединяя молекулу воды, расщепляется на две молекулы моносахаридов.

Наиболее широко распространенными природными дисахаридами являются обычный свекловичный или тростниковый сахар — *сахароза*; солодовый сахар — *мальтоза*; молоч-

ный сахар — *лактоза* и *целлобиоза* (получающаяся при неполном гидролизе крахмала). Все эти дисахариды имеют одну и ту же брутто-формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Состав дисахаридов часто легко определить, проводя реакцию гидролиза кислотами или ферментами. Сахароза гидролизуется на *D*-глюкозу и *D*-фруктозу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{D\text{-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{D\text{-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Мальтоза и целлобиоза при гидролизе дают две молекулы *D*-глюкозы:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{D\text{-глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

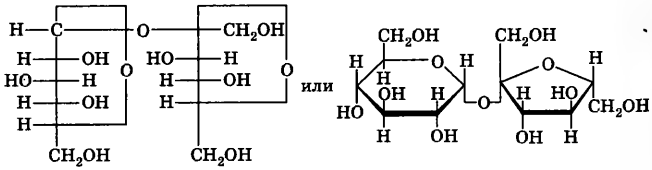
Дисахариды образуются из двух молекул моносахаридов за счет отщепления молекулы воды:

$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

В осуществлении связи между моносахаридами принимают участие от одной молекулы обязательно гликозидный гидроксил, а от второй — или гликозидный, или спиртовой (гликозный)[1].

В зависимости от того, за счет каких гидроксилов выделяется вода и осуществляется связь остатков моносахаридов, образующиеся дисахариды делятся по характеру связи на гликозид-гликозиды и гликозид-гликозы, а по свойствам — соответственно на невосстанавливающие и восстанавливающие.

Если в реакции принимают участие оба гликозидных (полуацетальных) гидроксила и два остатка моноз соединяются *гликозид-гликозидной связью*, образуется *невосстанавливающий дисахарид* (например, *сахароза*):



α-*D*-глюкопиранозил-β-*D*-фруктофуранозид (сахароза)

[1] *Гликозидный* и *гликозный* — термины, общие для всех сахаров; термины *глюкозидный* и *глюкозный* применяются, если речь идет о глюкозе и ее производных.

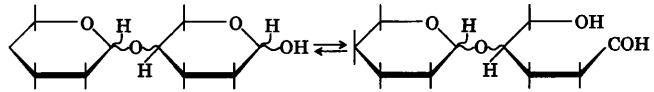
Сахароза не содержит свободного гликозидного гидроксила, она не может переходить в открытую карбонильную форму и поэтому не восстанавливает гидроксид серебра и двухвалентной меди [AgOH, $Cu(OH)_2$]. Невосстанавливающие дисахариды не мутаротируют и не дают реакции на карбонильную группу.

При гидролизе сахарозы образуются молекулы *D*-глюкозы и *D*-фруктозы, что сопровождается обращением направления угла вращения — *инверсией*:

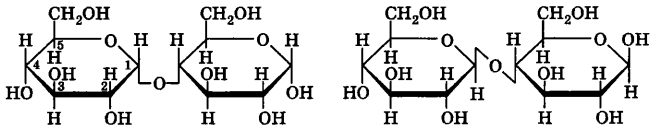
$$\text{Сахароза} \xrightarrow{H_2O} \underset{[\alpha]_D^{20}+66,5^\circ}{D\text{-глюкоза}} + \underset{\substack{(\alpha\text{- и }\beta\text{-})\\ [\alpha]_D^{20}+52,3^\circ}}{D\text{-фруктоза}}$$

$$\text{суммарное вращение} — 40,7^\circ \qquad (\alpha\text{- и }\beta\text{-})\ [\alpha]_D^{20} - 93^\circ$$

Если в образовании дисахарида принимают участие гликозидный и спиртовой (гликозный) гидроксилы, т. е. остатки моноз соединяются *гликозид-гликозной* связью, образуется *восстанавливающий дисахарид* (например, мальтоза и целлобиоза). Восстанавливающие дисахариды содержат один свободный гликозидный гидроксил, за счет чего они могут образовывать в водных растворах открытые альдегидные формы, которые восстанавливают ионы Cu^{2+} и дают все реакции моносахаридов. По той же причине восстанавливающие дисахариды мутаротируют:



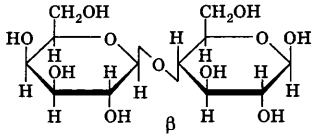
В молекулах мальтозы и целлобиозы два остатка *D*-глюкозы связаны друг с другом за счет гликозидного гидроксила одной и гидроксила у 4-го углеродного атома второй молекулы глюкозы: различие заключается лишь в том, что в мальтозе имеется α-, в целлобиозе — β-гликозидная связь:



мальтоза (α-аномер) целлобиоза (β-аномер)

Дисахариды с α-гликозидной связью гидролизуются в моносахариды под действием фермента *мальтозы*, дисахариды с β-гликозидной связью — под действием фермента *эмульсина*.

Молоко млекопитающих содержит единственный сахар — *лактозу*, в котором β-гликозидный гидроксил *D*-галактозы этерифицирован C^4-гликозным гидроксилом *D*-глюкозы с образованием β-гликозидной связи:



лактоза (β-аномер)

Ферментативный или кислотный гидролиз лактозы приводит к *D*-глюкозе и *D*-галактозе.

Полисахариды. Полисахариды представляют собой продукты поликонденсации большого числа (от нескольких десятков до сотен тысяч) молекул моносахаридов. Остатки моносахаридов соединены кислородными мостиками в длинные неразветвленные или разветвленные цепи. При образовании цепей гликозидный гидроксил одной молекулы взаимодействует со спиртовым гидроксилом (чаще всего с четвертым, реже с шестым и очень редко с третьим) другой молекулы.

Таким образом, в полисахаридах остатки моносахаридов оказываются связанными гликозид-гликозными связями. Поэтому их можно рассматривать как полигликозиды. Как и гликозиды (ацетали), полигликозиды гидролизуются кислотами и ферментами на более простые сахара вплоть до исходных моноз.

В образовании полисахаридов могут принимать участие как пентозы, так и гексозы. В первом случае образуются пентозаны: арабаны из арабинозы, ксиланы из ксилозы и т. д. Во втором случае — гексозаны: крахмал, гликоген, клетчатка из глюкозы, инулин из фруктозы.

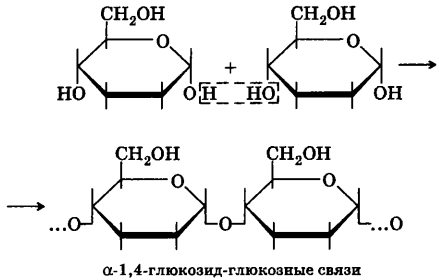
10. Крахмал. Гликоген

Крахмал является главным запасным питательным веществом растений. По составу он неоднороден и представляет собой смесь нескольких полисахаридов. Все они образуются из

α-*D*-глюкозы и отличаются строением цепи, числом входящих в их состав остатков глюкозы и фосфорной кислоты.

Полисахариды крахмала делятся на две фракции: *амилозу*, содержание которой в крахмале различного происхождения составляет от 15 до 25%, и *амилопектин*, на долю которого приходится от 75 до 85%.

Амилоза $(C_6H_{10}C_5)_n$. Полисахариды амилозы представляют собой неразветвленные или малоразветвленные цепочки, содержащие около 600 остатков глюкозы и около 0,05% фосфорной кислоты. Остатки глюкозы в молекулах связаны кислородными мостиками, в образовании которых принимают участие α-глюкозидные и глюкозные гидроксилы в положении 4:



α-1,4-глюкозид-глюкозные связи

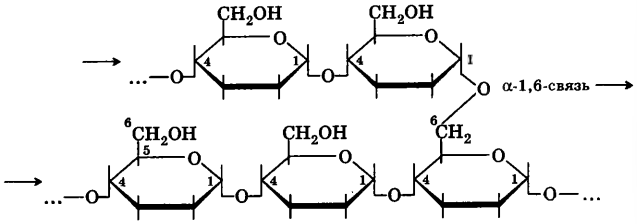
Амилоза имеет кристаллическое строение. Она может быть получена при обработке нативного крахмала горячей водой, в которой умеренно растворима. При этом лучше растворимый в воде амилопектин не переходит в раствор из-за того, что зерна нативного крахмала окружены белковой оболочкой, через которую проходят молекулы амилозы, но не проходят молекулы амилопектина.

Амилоза дает с раствором иода синее окрашивание. Легко гидролизуется ферментами и кислотами до мальтозы и глюкозы.

Так как у молекул амилозы полуацетальный гидроксил сохраняется только у концевого остатка глюкозы, они практически не восстанавливают оксиды металлов.

Амилопектин $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулы амилопектина более сложны, чем амилозы. Они представляют собой сильно разветвленные цепи, содержащие около 4000 остатков глюкозы и 0,4% фосфорной кислоты. Последняя связана с некоторыми спиртовыми гидроксилами сложноэфирной связью.

Глюкозные остатки в неразветвленной части цепи амилопектина, как и амилозы, связаны кислородными мостиками, образованными α-1,4-глюкозид-глюкозными связями. В местах разветвления цепи, т. е. у остатков глюкозы, от которых начинается разветвление, образуются дополнительно главным образом α-1,6-глюкозид-глюкозные связи:



α-1,4-глюкозид-глюкозные связи

Чистый амилопектин растворим в горячей воде лучше амилозы. Иодом окрашивается в фиолетовый цвет. Не восстанавливает оксиды металлов.

Все полисахариды крахмала вращают поляризованный свет вправо. При нагревании с кислотами крахмал гидролизуется по месту глюкозид-глюкозных связей, давая последовательно декстрины, мальтозу и глюкозу.

Гликоген. Животные организмы запасают глюкозу в виде животного крахмала — *гликогена*, откладывающегося в основном в печени и мышцах. В отличие от амилопектина его молекулы сильно разветвлены.

В некоторых растениях (топинамбур) роль резервного питательного вещества играет *инулин* $(C_6H_{10}O_5)_n$. Он хорошо растворим в воде, при гидролитическом расщеплении почти нацело превращается в *D*-фруктозу. Основой инулина является β-*D*-фруктофураноза.

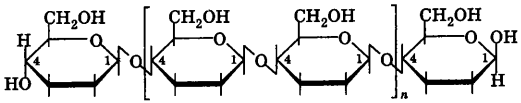
Во многих фруктовых соках содержатся особые застудневающие вещества, получившие название *пектиновых веществ*. Их основой является *D*-галактуроновая кислота, образующая линейную поликонденсированную цепь, подобную целлюлозе. Некоторые несахароподобные полисахариды построены не из гексоз, а из пентоз — они получили название *пентозанов*. Пентозаны в небольших количествах содержатся в древесине, особенно много их в одеревенелых частях растений: в соломе, оболочках семян, лишайниках.

11. Целлюлоза (клетчатка)

Клетчатка является главной составной частью оболочек растительных клеток. Наиболее чистая природная целлюлоза — это хлопковое волокно (свыше 90%); древесина хвойных деревьев содержит около 50% целлюлозы.

Выделение целлюлозы в чистом виде осуществляется в огромных количествах при производстве бумаги. Наиболее распространенным способом ее получения является *сульфитный способ*. Измельченную еловую древесину нагревают в громадных автоклавах с $Ca(HSO_3)_2$. Лигнин, связывающий древесину, растворяется, а целлюлоза остается в виде волокнистой массы, которую отделяют и перерабатывают непосредственно в бумагу. Оставшийся раствор (сульфитный щелок) содержит большое количество сахароподобных веществ, и путем дрожжевого брожения из него получают этиловый спирт (гидролизный).

Молекулы целлюлозы состоят из нескольких тысяч остатков β-*D*-глюкозы, соединенных β-1,4-глюкозид-глюкозной связью:



β-1,4-глюкозид-глюкозные связи

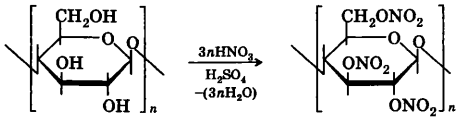
Цепочка целлюлозы имеет вид нити, спиралеобразно закрученной вокруг своей оси и удерживаемой в таком положении водородными связями гидроксилов остатков глюкозы. Отдельные нити соединяются межмолекулярными водородными связями в пучки, имеющие характер волокон. Это обеспечивает особые механические свойства целлюлозы — ее высокую прочность.

Целлюлоза нерастворима в органических растворителях, в водных растворах щелочей и в разбавленных минеральных кислотах. Она растворяется только в концентрированных соляной и фосфорной кислотах, а также в 72%-й H_2SO_4, реактиве Швейцера (раствор соли двухвалентной меди в аммиаке) и растворах некоторых четвертичных органических оснований.

Целлюлоза легко гидролизуется кислотами. Продуктами гидролиза являются целлодекстрины, целлобиоза и глюкоза.

Сложные и простые эфиры целлюлозы. В молекуле целлюлозы содержатся гидроксильные группы, причем на каждое звено $C_6H_{10}O_5$ приходится три гидроксила. Простейший фрагмент целлюлозы выражается формулой $C_6H_7O_2(OH)_3$. Поэтому можно синтезировать сложные эфиры целлюлозы, в которых на одно звено $C_6H_{10}O_5$ приходится три остатка молекулы одноосновной кислоты. Из сложных эфиров наибольшее значение имеют эфиры азотной, уксусной и ксантогеновой кислот.

Азотнокислые эфиры получают обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот. Если вести расчет на одну группу $C_6H_{10}O_5$, то происходящие при этом реакции можно изобразить следующим уравнением:



Обычно при этой реакции получается смесь азотнокислых эфиров.

Смесь продуктов нитрования целлюлозы с большим содержанием (в %) азота (13%), называемая *пироксилином*, очень взрывчата. Спрессованный в шашки пироксилин применяется как взрывчатое вещество для горных работ. Для замедления быстроты взрыва пироксилин обрабатывают пластификаторами, и из полученной пластичной массы изготовляют ленты и трубки так называемого бездымного пороха.

Нитрат целлюлозы, содержащий 11% азота, называется *коллоксилином*. Раствор коллоксилина в смеси спирта и эфира — *коллодий* — применяется в медицине.

Нитролаки представляют собой растворы коллоксилина в органических растворителях со специальными добавками (разбавители, пластификаторы), придающими пленке требуемые свойства (адгезия к окрашиваемой поверхности, прочность, эластичность). Вводя в состав нитролаков минеральные и органические пигменты, получают нитрокраски и эмали.

Сложные эфиры целлюлозы с уксусной кислотой называются *ацетатами целлюлозы*:

фрагмент триацетата целлюлозы фрагмент диацетата целлюлозы

Из растворов ацетата целлюлозы в ацетоне изготавливают ацетатное волокно. Пластифицированный ацетат целлюлозы, а также ацетобутират целлюлозы (смешанный эфир целлюлозы с уксусной и масляной кислотами) применяются в производстве пластических масс.

Искусственное волокно. Химическая переработка целлюлозы получила широкое распространение в связи с развитием промышленности искусственного волокна. Для производства искусственного волокна из целлюлозы имеется ряд способов.

Вискозное волокно. При производстве искусственного волокна по вискозному способу целлюлозу обрабатывают гидроксидом натрия, превращая ее в щелочную целлюлозу, которую в больших медленно вращающихся барабанах обрабатывают сероуглеродом. В результате такой обработки образуется масса оранжевого цвета, представляющая собой эфир целлюлозы и соли ксантогеновой кислоты $(C_6H_9O_4O—CS—SNa)_n$. Растворяя ксантогенат в слабом растворе NaOH, получают вязкий раствор, называемый *вискозой*. При выдавливании вискозы через узкие отверстия фильер в раствор кислоты происходят нейтрализация гидроксида натрия и отщепление от ксантогената сероуглерода. Образующаяся при этом целлюлоза в виде тонких нитей выделяется из раствора.

Ацетатное волокно производят из ацетата целлюлозы, который для этой цели растворяют в ацетоне. Полученный густой раствор продавливают через отверстия фильер. Пучок нитей опускается навстречу теплому воздуху, уносящему с собой пары растворителя. Такой прием называется сухим прядением.

Медно-аммиачное волокно получают из раствора целлюлозы в реактиве Швейцера. Раствор целлюлозы продавливается через отверстия фильер в ванну с теплой водой и слабой серной кислотой. В этой ванне целлюлоза выделяется из раствора в виде нитей.

В настоящее время искусственные волокна на основе целлюлозы теряют свое значение и вытесняются синтетическими волокнами типа терилена, найлона и др.

12. Лигнин

В древесине содержится около 25% лигнина. Это довольно сложный по составу полимер с молекулярной массой около 10 000, он содержит только C, H, O и большое число метоксильных —OCH_3 и свободных гидроксильных групп. Строение лигнина неизвестно. При его гидролизе или мягком окислении выделены полиоксибензальдегиды и полиоксибензойные кислоты. По одной из наиболее вероятных гипотез лигнин образуется при полимеризации, окислении и конденсации конифенилового спирта, содержащегося в соке хвойных в виде глюкозида кониферина (см. с. 473).

Лигнин — весьма устойчивый полимер и довольно медленно разлагается почвенными микроорганизмами. Считается, что он является одним из важнейших компонентов почвы, участвующих в гумусообразовании, наравне с другими соединениями, входящими в состав живых организмов, — белками, углеводами, липидами, дубильными веществами.

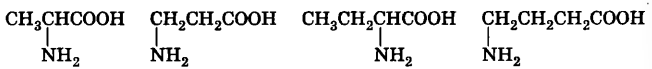
ГЛАВА 22

Аминокислоты и белки

1. Аминокислоты. Классификация

Аминокислотами называются соединения, в молекуле которых содержатся одновременно аминные и карбоксильные группы. Простейшим представителем их является аминоуксусная кислота (глицин) $NH_2—CH_2—COOH$.

В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу различают α-, β-, γ-аминокислоты и т. д.:



α-аминопропионовая кислота; β-аминопропионовая кислота; α-аминомасляная кислота; γ-аминомасляная кислота

α-Аминокислоты играют важнейшую роль в процессах жизнедеятельности живых организмов, так как являются теми соединениями, из которых строится молекула любого белка. Природные аминокислоты могут быть получены при гидролизе белковых веществ животного и растительного происхождения. Все α-аминокислоты, часто встречающиеся в живых организмах, имеют тривиальные названия, которые обычно и употребляются (табл. 36).

2. Способы получения α-аминокислот

Действие аммиака на α-галогенокислоты. Подобно тому как амины образуются при действии аммиака на галогенопроизводные углеводородов, аминокислоты могут быть получены действием аммиака на α-галогенокислоты:

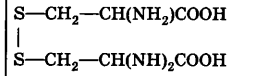
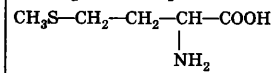
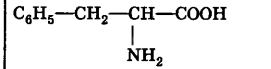
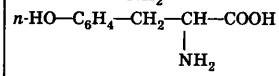
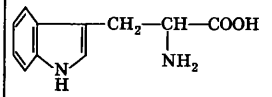
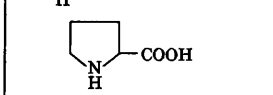
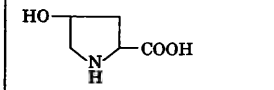
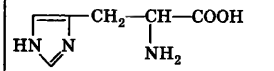
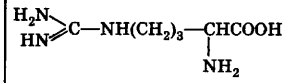
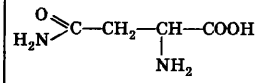
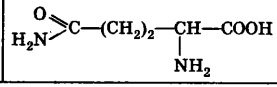
$$ClCH_2COOH + 2NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2COOH + NH_4Cl$$

глицин

Таблица 36. **Физические константы важнейших аминокислот**

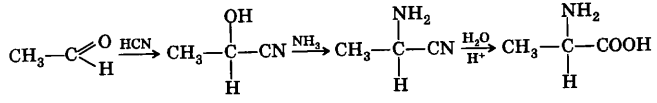
Аминокислота	Формула	Условное обозначение	Т. пл., °С	Изоэлектрическая точка в единицах pH
Глицин	$H_2N—CH_2COOH$	Гли	292	6,0
Аланин	$CH_3—CH(NH_2)COOH$	Ала	297	6,0
Валин	$(CH_3)_2CH—CH(NH_2)—COOH$	Вал	315	6,0
Лейцин	$(CH_3)_2CHCH_2—CH(NH_2)—COOH$	Лей	337	6,0
Изолейцин	$CH_3CH_2CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$	Илей	284	6,0
Аспарагиновая кислота	$HOOC—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Асп	270	2,8
Глутаминовая кислота	$HOOC—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Глу	249	3,2
Орнитин	$CH_2(NH_2)—(CH_2)_2—CH(NH_2)—COOH$	Орн	140	9,5
Лизин	$CH_2(NH_2)—(CH_2)_3—CH(NH_2)—COOH$	Лиз	224	9,7
Серин	$HO—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Сер	228	5,7
Треонин	$CH_3—CH(OH)—CH(NH_2)—COOH$	Тре	253	5,9
Цистеин	$HS—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	*цис*-SH	178	5,1

Продолжение

Аминокислота	Формула	Условное обозначение	Т. пл., °С	Изоэлектрическая точка в единицах pH
Цистин		*цис*-S | *цис*-S	260	5,0
Метионин		Мет	283	5,7
Фенилаланин		Фен	275	5,5
Тирозин		Тир	344	5,7
Триптофан		Три	382	5,9
Пролин		Про	299	6,3
Оксипролин		Про—ОН	270	5,8
Гистидин		Гис	277	7,5
Аргинин		Арг	238	11,2
Аспарагин		Асн	236	5,4
Глутамин		Глн	185	5,6

В настоящее время этот метод является основным промышленным методом синтеза α-аминокислот.

Циангидринный метод. α-Аминокислоты получают действием аммиака на α-оксинитрилы; при этом сначала образуются аминонитрилы, которые при омылении дают соответствующие аминокислоты. Так как оксинитрилы получаются присоединением синильной кислоты к альдегидам и кетонам, эта реакция позволяет перейти от альдегидов и кетонов к аминокислотам (циангидринный синтез):



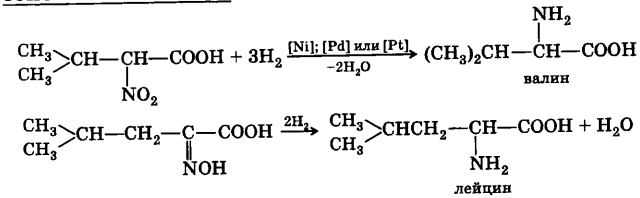
аланин

Как показал Н. Д. Зелинский, α-аминокислоты получаются сразу при действии на альдегиды и кетоны водного раствора смеси цианида калия и хлорида аммония с последующим гидролизом. В результате обмена образуются хлорид калия и цианид аммония:

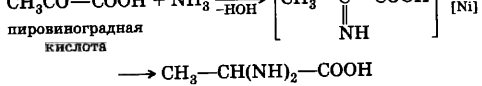
$$NH_4Cl + KCN = KCl + NH_4CN$$

Цианид аммония, вступая в реакцию с альдегидом и кетоном, непосредственно образует аминонитрил.

Восстановление α-нитрокислот, оксимов или гидразонов α-оксокислот:

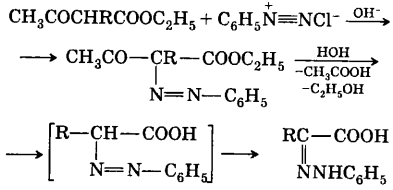


α-Аминокислоты получаются также при каталитическом восстановлении оксокарбоновых кислот водородом в присутствии аммиака:

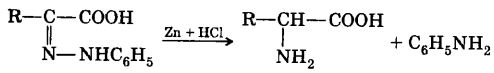


пировиноградная кислота

Метод В. В. Феофилактова. При действии на замещенные ацетоуксусные эфиры солей фенилдиазония в щелочной среде идет азосочетание, затем гидролиз, отщепляется уксусная кислота и образуется неустойчивое азосоединение, изомеризующееся в фенилгидразон α-кетокислоты:



Восстановление фенилгидразона кетокислоты водородом в момент выделения (Zn + HCl) приводит к α-аминокислоте:



Биотехнология. Микробиологический синтез. Кормовые добавки. В связи с начавшимся широким использованием аминокислот (особенно «незаменимых», см. раздел 10) в качестве добавок в корма сельскохозяйственных животных и птицы промышленность использует теперь, кроме химических методов синтеза, также и биотехнологические приемы. Уже освоены производства глутаминовой и аспарагиновой кислот, треонина, аланина, триптофана, метионина и лизина с использованием в качестве сырья крахмала, мелассы и патоки. С той же целью уже реализовано производство микробиальной биомассы из гидролизата кератинсодержащего сырья (рога, копыта, перо).

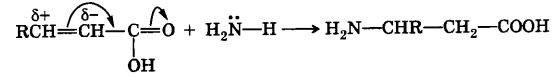
Микробиологический синтез сегодня — это производство алкалоидов, антибиотиков, белков, витаминов, пестицидов, коферментов, липидов нуклеиновых кислот, органических кислот, полисахаридов, стероидов, ферментов, фармакологических препаратов и других классов органических соединений[1].

Биотехнология сегодня — это не только поле деятельности микробиологов и энзимологов, но и симбиоз с ними вирусологии, молекулярной генетики, бактериологии, химической технологии.

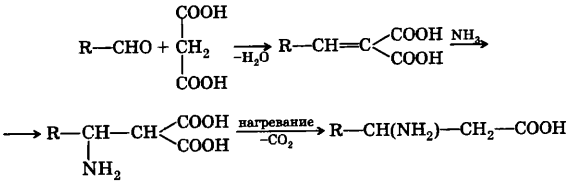
[1] См.: *Альбер С.* Биотехнология: свершения и надежды. М., Мир, 1987.

3. Способы получения аминокислот с иным положением аминогруппы

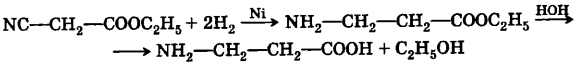
Присоединение аммиака к ненасыщенным кислотам. β-Аминокислоты можно получить действием аммиака в спиртовом растворе на α, β-ненасыщенные кислоты или эфиры. Аминогруппа всегда присоединяется в β-положение:



Конденсация альдегидов с малоновой кислотой в присутствии спиртового раствора аммиака. Этот путь синтеза, разработанный В. М. Родионовым, является общим методом получения β-аминокислот:



Восстановление цианзамещенных кислот, оксимов или гидразонов соответствующих альдегидо- и кетокислот. Восстановлением цианоуксусного эфира, например, легко получить β-аминопропионовую кислоту:



Действие аммиака на соответствующие галогенкислоты. Аналогично получению α-аминокислот.

4. Физические и химические свойства аминокислот

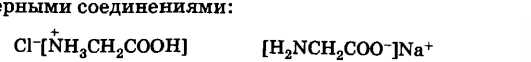
В связи с тем что именно α-аминокислоты являются наиболее важными соединениями этого класса, в этом разделе рассматриваются в основном реакции одноосновных α-аминокислот.

α-Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Большинство из них легко растворимо в воде. Многие α-аминокислоты обладают сладким вкусом,

иногда с некоторым неприятным привкусом, у некоторых аминокислот горький вкус.

α-Аминокислоты плавятся с разложением при высоких и довольно близких температурах. Поэтому определение температуры плавления недостаточно для идентификации, и для этой цели обычно пользуются определением R_f аминокислоты с помощью бумажной хроматографии.

α-Аминокислоты содержат одновременно основную аминную и кислую карбоксильную группы. Поэтому они могут давать соли как с основаниями, так и с кислотами, т. е. являются амфотерными соединениями:



$Cl^-[\overset{+}{N}H_3CH_2COOH]$ — хлоргидрат глицина; $[H_2NCH_2COO^-]Na^+$ — натриевая соль глицина

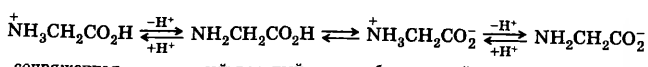
Водные растворы одноосновных моноаминокислот имеют почти нейтральную реакцию (pH ≈ 6,8).

Ряд фактов свидетельствует о солеобразном строении аминокислот. Так, например, известно, что слабо диссоциированные жирные кислоты в водных растворах обнаруживают характерную для недиссоциированной карбоксильной группы линию в ИК-спектре (около 1650 $см^{-1}$). Эта линия исчезает при добавлении к раствору сильной щелочи вследствие почти полной диссоциации образующейся соли. Первичные амины же в виде оснований обнаруживают в ИК-спектрах интенсивные линии 3320—3380 $см^{-1}$. Оказалось, что в ИК-спектрах растворов аминокислот и те и другие линии отсутствуют.

При подкислении раствора аминокислоты появляется линия, соответствующая карбоксильной группе, а при подщелачивании — линия, характерная для аминогруппы.

На основании приведенных фактов следует признать, что в аминокислотах нет ни свободной аминогруппы, ни карбоксильной группы. Они представляют собой внутренние соли, у которых карбоксильная группа ионно связана с аммониевым атомом азота: $H_3\overset{+}{N}—CH_2—COO^-$.

В водных растворах молекулы аминокислот ведут себя как биполярные ионы:



$\overset{+}{N}H_3CH_2CO_2H \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_2CH_2CO_2H \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3CH_2CO_2^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_2CH_2CO_2^-$

сопряженная кислота глицина (кислая среда); нейтральный глицин; биполярный ион; сопряженное основание глицина (щелочная среда)

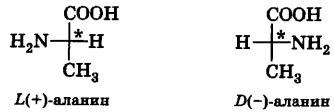
Под действием электрического тока они мигрируют к аноду или к катоду в зависимости от pH среды. Если этот процесс проводят на хроматографической бумаге или в гелях, то он называется *электрофорезом*. Этот метод часто применяют для идентификации и разделения аминокислот.

В связи с тем что в зависимости от строения молекулы могут преобладать либо кислотные свойства карбоксила, либо основные свойства аминогруппы, в водных растворах аминокислот pH среды отличается от 7. Но на кривой титрования аминокислоты имеется значение pH, при котором число групп NH_3^+ оказывается точно равным числу групп $—COO^-$. Следовательно, при этом pH в условиях электрофореза переноса ионов происходить не будет. Такое значение pH называют изоэлектрической точкой (см. табл. 36).

Солеобразный характер α-аминокислот проявляется и в их физических свойствах: аминокислоты обладают высокими температурами плавления, нелетучи, в большинстве своем они растворимы в воде и плохо или совсем нерастворимы в неполярных органических растворителях. Вследствие амфотерности аминокислот они способны нейтрализовать небольшие количества других кислот и оснований в водных растворах, и поэтому их растворы обладают буферными свойствами (сохраняют постоянные значения pH).

Производные α-аминокислот, которые не могут образовывать биполярные ионы (например, их эфиры $H_2NCH_2COOC_2H_5$ или ацетильные производные $CH_3CONHCH_2COOH$), растворимы в органических растворителях и могут перегоняться в вакууме без разложения.

Во всех (кроме глицина) природных α-аминокислотах имеются асимметрические α-углеродные атомы:



L(+)-аланин; *D*(−)-аланин

Так же как для углеводов, буквы *L* и *D* обозначают принадлежность данной аминокислоты к *L*- или *D*-ряду, а знаки (+) и (−) указывают направление вращения. За исходное соединение, со строением которого принято сравнивать строение аминокислоты, условно принимают *L*- и *D*-молочные кислоты; конфигурации этих кислот в свою очередь установлены по *L*- и *D*-глицериновым альдегидам.

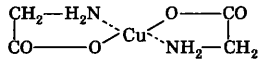
Аминокислоты, входящие в состав белков и большинства других природных соединений, относятся к *L*-ряду. *D*-Формы аминокислот встречаются сравнительно редко. Они входят в состав лишь некоторых антибиотиков, например грамицидина-С.

Интересно отметить различие в физиологическом действии аминокислот *L*- и *D*-рядов. Большинство аминокислот *L*-ряда имеет сладкий вкус, а аминокислоты *D*-ряда — горькие или безвкусные.

Как правило, *D*-аминокислоты не усваиваются животными организмами. Синтетически полученные аминокислоты являются, естественно, рацематами. Для разделения их на оптические антиподы пользуются химическими, микробиологическими и главным образом ферментативными методами.

Подобно обычным карбоновым кислотам, аминокислоты вступают во многие реакции, свойственные соединениям, содержащим карбоксил. Они образуют соли, эфиры, амиды и галогенангидриды. При образовании эфиров, амидов и галогенангидридов кислот реагирует неионизованная карбоксильная группа, а потому с аминокислотами эти реакции идут труднее, чем с алифатическими кислотами. Наряду с этими реакциями для аминокислот характерны и реакции, свойственные аминам.

Реакции карбоксильной группы аминокислот. 1. Аминокислоты, как и алифатические кислоты, образуют соли с основаниями. Кроме обычных солей, аминокислоты могут в известных условиях образовывать внутрикомплексные соли с катионами тяжелых металлов. Для всех α-аминокислот очень характерны красиво кристаллизующиеся, интенсивно окрашенные в синий цвет внутрикомплексные (хелатные) соли меди:



медная соль глицина

2. Эфиры аминокислот получают (обычно в виде солей), действуя на аминокислоты спиртом в присутствии хлороводорода:

$$H_2N—CH_2—COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[-HOH]{HCl}$$

$$\longrightarrow \bar{Cl}[\overset{+}{H_3N}—CH_2—COOC_2H_5] \xrightarrow{NaOH} NH_2CH_2—COOC_2H_5$$

3. Галогенангидриды α-аминокислот получают действием тионилхлорида или окись-трихлорида фосфора. Сами они неустойчивы и существуют только в виде солей. Поэтому реакцию проводят, предварительно защитив аминогруппу ацилированием:

$$H_2N—CH_2—COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CONH—CH_2COOH \xrightarrow{POCl_3} CH_3CONH—CH_2C\overset{O}{\underset{Cl}{<}}$$

Реакции аминогруппы аминокислот. 1. С минеральными кислотами аминокислоты дают соли, подобно аминам.

2. При действии азотистой кислоты образуются оксикислоты и выделяются азот и вода:

$$H_2N—CH_2—COOH + HONO \longrightarrow HO—CH_2—COOH + N_2 + H_2O$$

Этой реакцией пользуются для количественного определения аминных групп в аминокислотах, а также в белках и продуктах их распада.

3. Аминокислоты реагируют с хлорангидридами и ангидридами кислот, образуя N-ацильные производные аминокислот:

$$C_6H_5COCl + H_2N—CH_2—COONa \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CONH—CH_2—COOH + NaCl$$

N-Ацильные производные аминокислот имеют большое значение при синтезе пептидов.

4. При взаимодействии с CH_2O (в растворе с pH 9) аминокислоты с первичной аминогруппой образуют N-метиленовые производные, обладающие слабой основностью:

$$H_3C—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH + CH_2O \xrightarrow[-HOH]{} H_3C—\underset{\displaystyle N=CH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

В этих производных, обладающих свойствами обычных карбоновых кислот, карбоксильная группа может быть оттитрована обычным способом.

Реакции, характерные для α-аминокислот. Реакция декарбоксилирования. При отщеплении CO_2 под действием особых ферментов — декарбоксилаз или некоторых микроорганизмов α-аминокислоты превращаются в амины:

$$R—CH(NH_2)—COOH \longrightarrow R—CH_2—NH_2 + CO_2$$

Так, лизин и орнитин (см. табл. 38), декарбоксилируясь при гниении белков, образуют диамины: путресцин $NH_2(CH_2)_4NH_2$ и кадаверин $NH_2(CH_2)_5NH_2$, долгое время ошибочно считавшиеся трупными ядами.

Реакция дезаминирования:

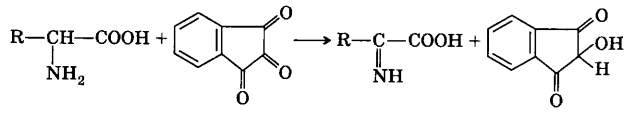
$$R{-}CH(NH_2){-}COOH \xrightarrow{[O]} R{-}CO{-}COOH + NH_3$$
$$R{-}CO{-}COOH \longrightarrow R{-}CHO + CO_2$$

Реакция переаминирования:

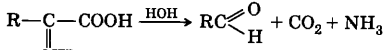
$$\begin{matrix} R{-}CH(NH_2){-}COOH \\ + \\ R'{-}CO{-}COOH \end{matrix} \xrightarrow{\text{фермент}} \begin{matrix} R{-}CO{-}COOH \\ + \\ R'{-}CH(NH_2){-}COOH \end{matrix}$$

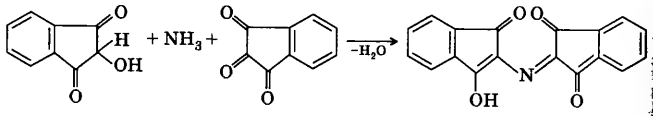
Реакции дезаминирования, декарбоксилирования и переаминирования могут протекать в животных и растительных организмах в очень мягких условиях под действием специфических ферментов.

Окрашивание с нингидрином. В качестве специфического реактива на α-аминокислоты используется нингидрин. При нагревании его с α-аминокислотами возникает фиолетовое окрашивание различных оттенков. Нингидрин широко используется для проявления хроматограмм на бумаге и электрофореграмм α-аминокислот. Общая схема реакции:



нингидрин

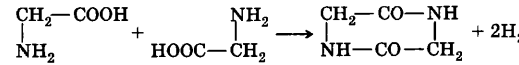




сине-фиолетовый краситель

Превращения аминокислот при нагревании. При нагревании α-аминокислоты, а еще легче их сложные эфиры

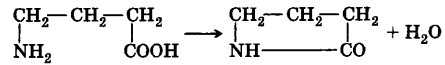
образуют циклические амиды, которые называются *дикетопиперазинами*:



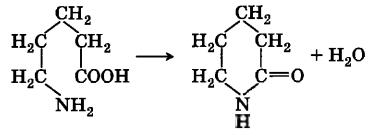
β-Аминокислоты образуют α,β-ненасыщенные кислоты с отщеплением аминогруппы и атома водорода в α-положении:

$$RCH(NH_2){-}CH_2{-}COOH \longrightarrow RCH{=}CH{-}COOH + NH_3$$

γ- и δ-Аминокислоты, как и соответствующие оксикислоты, легко отщепляют воду и циклизуются, образуя внутренние амиды — *лактамы*, например:



γ-лактам
(бутиролактам)



δ-лактам
(валеролактам)

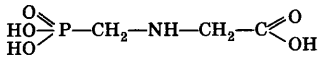
В тех случаях, когда амино- и карбоксильные группы разделены пятью и более углеродными атомами, при нагревании происходит поликонденсация (с отщеплением молекулы воды) по типу «голова — хвост» с образованием полимерных полиамидных цепей.

5. α-Аминокислоты, входящие в состав белков

Одноосновные моноаминокислоты. *Глицин* (от греч. *glykos* — сладкий, *kolla* — клей) NH_2CH_2COOH, называемый также *гликоколом*, встречается в мышцах низших животных и в некоторых растениях (в сахарной свекле). В большом количестве (36% массы исходного материала) образуется при гид-

ролизе белкового вещества шелка (фиброина). Получают глицин кипячением животного клея с разбавленной серной кислотой или баритовой водой или синтетически из хлоруксусной кислоты с аммиаком.

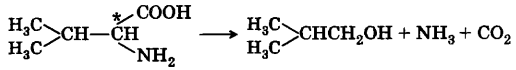
В последнее время найден малотоксичный системный гербицид (см. гл. 26) *раундап* (глифосат) на основе глицина



прекрасно уничтожающий широколистные сорняки в посевах плодово-ягодных культур.

L(+)-*Аланин* $CH_3—\overset{*}{C}H(NH_2)—COOH$ (α-аминопропионовая кислота, 2-аминопропионовая кислота). *L*(+)-Аланин получается при гидролизе фиброина шелка; незначительные количества его образуются при гидролизе многих белковых веществ.

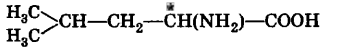
L(+)-*Валин* (α-аминоизовалериановая кислота) в значительных количествах содержится в белках: казеине, гемоглобине и альбуминах. При брожении сырья, содержащего углеводы, имеющийся в нем валин дает изобутиловый спирт:



изобутиловый спирт

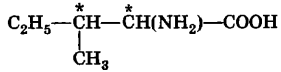
Такими реакциями объясняется образование большей части спиртов сивушного масла при спиртовом брожении.

L(+)-*Лейцин* (α-аминоизокапроновая кислота)



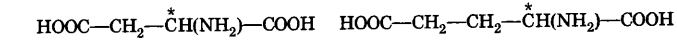
содержится в значительных количествах в продуктах гидролиза большинства белковых веществ, например гемоглобина крови, казеина, яичного альбумина.

L(+)-*Изолейцин* (2-амино-3-метилпентановая кислота)



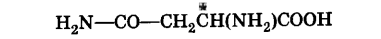
был найден в свекловичной патоке как примесь к лейцину. Вместе с лейцином он входит в состав большинства белков.

Двухосновные моноаминокислоты. В молекулах *L*(−)-*аспарагиновой* (α-аминоянтарной) и *L*(+)-*глутаминовой* (α-аминоглутаровой) кислот

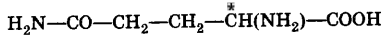


аспарагиновая кислота — глутаминовая кислота

содержатся два карбоксила и одна аминогруппа; в отличие от одноосновных моноаминокислот они обладают ярко выраженной кислой реакцией. Неполными амидами этих кислот являются встречающиеся в растениях *L*(−)-аспарагин и *L*(+)-глутамин:



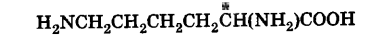
аспарагин



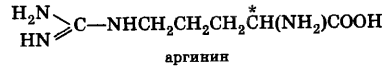
глутамин

Наибольшее количество этих аминокислот содержится в покровных белках: коллагене, фибриногене.

Одноосновные диаминокислоты. Одноосновные диаминокислоты *L*(+)-*лизин* (α, ε-диаминокапроновая кислота) и *L*(+)-*аргинин*

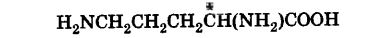


лизин



аргинин

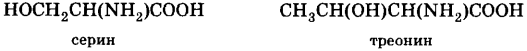
обладают резко выраженными основными свойствами и входят в состав большинства белков. Под действием фермента аргиназы или при кислом гидролизе аргинин может превращаться в *орнитин* (α, δ-диаминовалериановую кислоту) и мочевину:



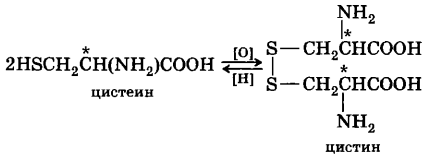
орнитин

Оксиаминокислоты. *L*(−)-*Серин* (β-оксиаланин) в больших количествах содержится в белке шелка. *L*(−)-*Треонин*

(β-окси-α-аминомасляная кислота) был выделен впервые из гусиных перьев. Он имеет два асимметрических углеродных атома:



Серосодержащие аминокислоты. *L*(−)-*Цистеин* (β-меркаптоаланин) при окислении легко превращается в *L*(−)-цистин:



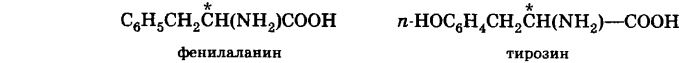
Восстановление цистина до цистеина проходит так же легко.

Легко образующиеся при окислении меркаптогрупп дисульфидные мостики играют важную роль в образовании третичной структуры белков (см. разд. 9).

Цистин в больших количествах содержится в белках покровных тканей (рог, шерсть, волос).

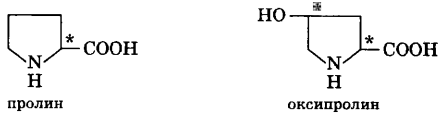
L(−)-*Метионин* $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ (γ-метилтио-α-аминомасляная кислота) выполняет в живых организмах функцию метилирующего агента. В заметных количествах содержится в яичном альбумине.

Ароматические аминокислоты. *L*(−)-*Фенилаланин* и *L*(−)-*тирозин*

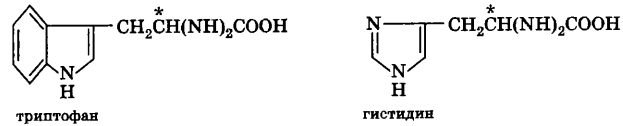


содержатся почти во всех белках.

Гетероциклические аминокислоты. К ним относятся производные пирролидина: *L*(−)-*пролин* и *L*(−)-*оксипролин*:



производное индола — *L*(−)-*триптофан* и производное имидазола — *L*(−)-*гистидин*:



Довольно много гетероциклических α-аминокислот содержится в белках крови.

6. Методы идентификации аминокислот

Если исследуемое вещество амфотерно и доказано присутствие в нем аминной и карбоксильной групп, как правило, встает лишь вопрос об их взаимном расположении. Для наиболее важных природных и синтетических α-аминокислот разработаны методы бумажной хроматографии, позволяющие с большой степенью надежности идентифицировать исследуемую аминокислоту. α-Аминокислоты дают характерное окрашивание с нингидрином и красное окрашивание с водным раствором $FeCl_3$, исчезающее при подкислении соляной кислотой.

Методы ИК- и УФ-спектроскопии могут лишь доказать наличие обеих функциональных групп (см. гл. 15 и 17). При съемке спектров ПМР аминокислот обычно используют D_2O в качестве растворителя или снимают спектр не самих аминокислот, а их производных (эфиров или ацильных производных). На рис. 83 приведен спектр ПМР β-аланина. В спектре отчетливо видны триплеты метиленовых групп; в более слабом поле — триплет CH_2-группы, ближайшей к карбоксилу. Протоны группы NH_2 и протон карбоксила в D_2O претерпевают изотопный обмен и не видны отдельно.

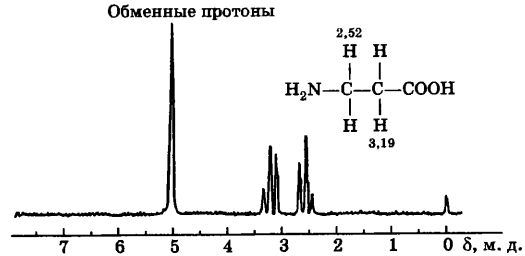


Рис. 83. ПМР-спектр β-аланина (J = 9,0 Гц)

7. Белки. Классификация. Общие свойства

Белки[1] входят в состав всех живых организмов, но особо важную роль они играют в животных организмах, которые состоят главным образом из тех или иных форм белков. Мышцы, покровные ткани, внутренние органы, хрящи, кровь — все это белковые вещества.

Растения синтезируют белки (и их составные части — α-аминокислоты) из CO_2 и H_2O за счет фотосинтеза, усваивая остальные элементы белков (N, P, S, Fe, Mg) из растворимых солей, находящихся в почве. В последние годы доказано, что растения могут усваивать и непосредственно азот атмосферы. Животные организмы в основном получают готовые аминокислоты с пищей и на их базе строят белки своего организма. Ряд аминокислот (заменимые аминокислоты) может синтезироваться непосредственно животными организмами.

Белки представляют собой биополимеры α-аминокислот. Если при гидролизе белковые вещества распадаются в конечном итоге до α-аминокислот, то мы имеем дело с так называемыми простыми белками, или *протеинами*. Но существуют и сложные белки, или *протеиды*, в состав которых входят остатки соединений, принадлежащих к иным классам органических и неорганических веществ (простетические группы).

Белки имеют большую молекулярную массу (10^4—10^7), многие белки растворимы в воде, но образуют, как правило, коллоидные растворы, из которых выпадают при увеличении концентрации неорганических солей, добавлении солей тяжелых металлов, органических растворителей или при нагревании (денатурация).

Для выделения и очистки белков используются специфические методы химии белка: диализ (отделение неорганических солей и низкомолекулярных органических соединений от белков благодаря тому, что белки не проходят через полупроницаемые мембраны из коллодия, целлофана и т. д.), электрофорез, хроматографирование на ионнообменных смолах и молекулярных ситах, лиофильная вакуумная сушка (испарение замерзшей воды в высоком вакууме) и т. д.

Молекулярную массу белков определяют методами высокомолекулярной химии.

[1] Более подробно см. в кн.: *Ленинджер А.* Биохимия. М., Мир, 1985.

Наиболее характерными качественными реакциями на белки являются:

1) *биуретовая реакция* — появление фиолетового окрашивания при обработке солями меди в щелочной среде (ее дают все белки);

2) *ксантопротеиновая реакция* — появление при действии концентрированной азотной кислоты желтого окрашивания, переходящего при действии аммиака в оранжевое (ее дают не все белки);

3) *реакция Миллона* — кипячение раствора белка с раствором нитрата ртути в смеси азотной и азотистой кислот приводит к выпадению красно-коричневого осадка (реакция на тирозин);

4) *нингидринная реакция* — появление синего окрашивания при кипячении с водным раствором нингидрина (на все белки).

По ряду характерных свойств *простые белки* (*протеины*) можно разделить на несколько подгрупп.

Альбумины. Они растворимы в воде, свертываются при нагревании, нейтральны, сравнительно трудно осаждаются растворами солей. Примерами их могут служить альбумин белка куриного яйца, альбумин кровяной сыворотки, альбумин мышечной ткани, молочный альбумин. Последний содержится в молоке вместе с другим белком — казеином; пенка на кипяченом молоке в основном состоит из альбуминов.

Глобулины. Все глобулины нерастворимы в воде, но растворяются в очень слабых растворах солей. Более концентрированными растворами солей они вновь осаждаются; осаждение происходит при меньшей концентрации, чем та, которая необходима для осаждения альбуминов. Эти белки являются очень слабыми кислотами.

Примерами глобулинов могут служить фибриноген, глобулин кровяной сыворотки, глобулин мышечной ткани, глобулин белка куриного яйца. Таким образом, в белке куриного яйца, в крови, в мышечной ткани находятся и глобулины, и альбумины. Из глобулинов состоят и многие растительные белки.

Гистоны. Белки основного характера. Содержатся в нуклеопротеидах лейкоцитов и красных кровяных шариков.

Протамины. Не содержат серы, обладают сравнительно сильными основными свойствами, дают кристаллические соли; содержатся (в составе нуклеопротеидов) в сперматозоидах рыб, считаются простейшими из белковых веществ.

Проламины. Содержатся в зернах различных хлебных злаков. Замечательной их особенностью является раствори-

мость в 80%-м спирте. Представителем этих белков может служить *глиадин*, составляющий главную часть клейковины.

Клейковина пшеницы — это смесь различных белков, в которой преобладает уже упомянутый выше глиадин. Другие белки, входящие в состав клейковины, в спирте не растворяются.

Склеропротеины. Склеропротеины — это нерастворимые белки, из которых состоят наружные покровы тел животных, они содержатся также в скелете и в соединительной ткани. К ним относятся кератин, коллагены, эластин, фиброин.

Кератин является главной составной частью волос, рогов, копыт, ногтей, перьев и верхнего слоя кожи. Скорлупа куриного яйца состоит из извести и кератина. Если растворить известь скорлупы яйца в кислоте, то остается мягкая пленка, состоящая из кератина; из кератина состоит и та кожица, которая следует за скорлупой яйца. Кератин богат серой.

Коллагены чрезвычайно распространены в животных организмах. Из коллагенов состоит соединительная ткань; они содержатся в хрящах. Кости позвоночных животных состоят из неорганических веществ (фосфата и карбоната кальция), жира и коллагенов.

Эластин входит в состав сухожилий и других эластичных соединительных тканей.

Нити сырого шелка состоят из белкового вещества — *фиброина*, покрытого *серицином* — белковым веществом, играющим роль шелкового клея. При кипячении с водой шелк освобождается от серицина, который при этом переходит в раствор.

К *сложным белкам — протеидам* относятся следующие.

Фосфопротеиды. В состав фосфопротеидов входит фосфорная кислота. Они, в противоположность протаминам, обладающим основными свойствами, имеют кислотный характер.

Главным представителем фосфопротеидов является *казеин* молока. Он обладает настолько явно выраженным кислотным характером, что разлагает углекислые соли с выделением оксида углерода (IV). Казеин растворяется в слабых растворах щелочей, образуя с ними соли. Так, в молоке казеин содержится в виде кальциевой соли. Соли казеина называются *казеинатами*.

Из других фосфопротеидов следует отметить *вителлин*, который входит в состав желтка куриного яйца.

Нуклеопротеиды. Содержатся они в клеточных ядрах. При осторожном гидролизе они расщепляются на белки и нуклеиновые кислоты.

Нуклеиновые кислоты являются весьма сложными веществами, расщепляющимися при гидролизе на фосфорную кислоту, углеводы и азотсодержащие органические вещества групп пиримидина и пурина (см. гл. 25).

Хромопротеиды. Под этим названием известны протеиды, которые представляют собой сочетание белков с окрашенными веществами. Из хромопротеидов наиболее изучен *гемоглобин* — красящее вещество красных кровяных шариков. Значение гемоглобина в жизни человека и животных очень велико. Он играет роль переносчика кислорода от легких к тканям. Кроме того, гемоглобин вместе с плазмой крови осуществляет регуляцию pH крови и перенос оксида углерода(IV) в организме. Характерной особенностью гемоглобина является его способность соединяться с оксидом углерода(II), после чего он теряет способность соединяться с кислородом. Этим объясняется ядовитое действие оксида углерода(II).

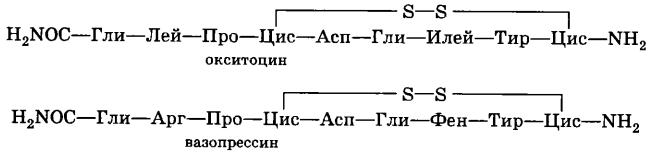
Гликопротеиды. Некоторые белки этой группы встречаются в слизистых выделениях животных организмов и обусловливают свойство этих выделений вытягиваться в нити даже при сравнительно большом разбавлении. Эти белки образуются в подчелюстной железе (подчелюстная железа — одна из слюнных желез), печени, железах желудка и кишечника. Другие гликопротеиды содержатся в хрящах, яичном белке, стекловидном теле глаза и т. д.

Исследованные представители гликопротеидов являются сочетанием белков с олиго- или полисахаридами.

Липопротеиды. При гидролизе липопротеиды распадаются на белок и растворимые в эфире жиры, лецитины и другие фосфатиды.

Ряд пептидов играет важную самостоятельную роль в существовании живых организмов.

В 1955 г. Дю Виньо получил Нобелевскую премию за синтез циклических пептидных гормонов: окситоцина, регулирующего сокращение гладкой мускулатуры, и вазопрессина, регулирующего водный обмен:

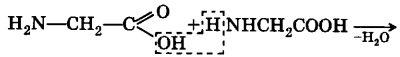


Глутатион входит в активные центры ряда окислительно-восстановительных ферментов и содержится в тканях в свободном состоянии:

γ-глутамилцистеинилглицин (глутатион)

8. Пептиды и пептидная связь

Каковы же основные формы связи аминокислот в сложной молекуле белка? Еще в 1891 г. А. Я. Данилевский высказал предположение, что это амидные связи, образованные карбоксилом одной молекулы аминокислоты и аминогруппой другой (поликонденсация типа «голова — хвост»), например:



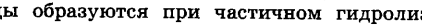
(пептидная связь)

Амидные связи этого типа называются *пептидными связями*, а низкомолекулярные соединения, в которых аминокислоты соединены друг с другом пептидными связями, принято называть *пептидами* (или полипептидами)[1].

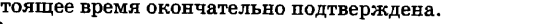
Пептиды образуются при частичном гидролизе белков. Пептидная теория строения белка была развита Э. Фишером и в настоящее время окончательно подтверждена.

В зависимости от числа аминокислотных остатков, входящих в молекулу полипептида, различают дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т. д. Характерную для пептидов группировку —CO—NH— называют *пептидной*.

Названия полипептидов производят от названий остатков аминокислот, прореагировавших своими карбоксильными группами, и от названия аминокислоты, реагирующей своей аминогруппой и сохраняющей свободную карбоксильную группу:



глицилаланин (H-гли-ала-OH)



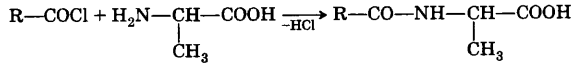
аланилглицилглицин (H-ала-гли-гли-OH)

[1] См.: *Гросс Э., Майенхофер И.* Пептиды. Основные методы образования пептидной связи. М., Мир, 1983.

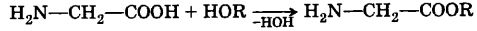
К настоящему времени разработано много методов превращения α-аминокислот в пептиды и синтезированы простейшие природные белки — инсулин, рибонуклеаза, вазопрессин, окситоцин и др.

Чтобы соединить две аминокислоты пептидной связью, например получить аланилглицин, необходимо: а) закрыть (защитить) карбоксильную группу глицина и аминогруппу аланина, чтобы не произошло нежелательных реакций по этим группам; б) образовать пептидную связь; в) снять защитные группы. Защитные группы должны надежно закрывать аминную и карбоксильную группы в процессе синтеза и потом легко сниматься без разрушения пептидной связи.

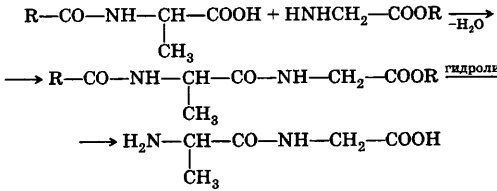
Защита аминогруппы наиболее просто проводится ацилированием:



Карбоксильную группу для защиты превращают в сложноэфирную:



Для образования пептидной связи или активируют карбоксильную группу N-ацилаланина, превращая его в хлорангидрид, или проводят конденсацию в присутствии сильных водоотнимающих веществ (дициклогексилкарбодиимид, этоксиацетилен):



Затем снимают защитные группы в таких условиях, чтобы не затрагивалась пептидная связь. Таким образом можно синтезировать не только ди-, но и три- и тетрапептиды и т. д.

Очень перспективный метод синтеза пептидных связей предложил в 1960 г. Мерифильд (США). Этот метод потом получил название твердофазного синтеза пептидов. Первая аминокислота с защищенной аминогруппой присоединяется к твер-

дому носителю — ионообменной смоле, содержащей первоначально группы $—CH_2Cl$ (1-я стадия), с образованием так называемой якорной связи, которая обозначена жирной линией:

$$\text{Смола}—CH_2Cl + NaOOC—CHR—NHCOR' \xrightarrow[-NaCl]{(1)}$$

$$\longrightarrow \text{Смола}—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CHR—NHCOR' \xrightarrow{(2)}$$

$$\longrightarrow \text{Смола}—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CHR—NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+HOOC-CHR''-NHCOR'(3)}$$

$$\longrightarrow \text{Смола}—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CHR—NHCO—CHR''—NHCOR' \xrightarrow{(4)}$$

$$\longrightarrow \text{Смола}—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CHR—NHCO—CHR''—NH_2 \text{ и т. д.}$$

Затем наращивают пептидную цепь, пропуская через смолу растворы соответствующих реагентов. Для этого сначала убирают группу, защищающую конечную NH_2-группу (2-я стадия). Пропуская через смолу раствор другой аминокислоты с защищенной аминогруппой в присутствии водоотнимающих реагентов, образуют пептидную связь между первой и второй аминокислотой (3-я стадия). Если затем убрать защитную группу (4-я стадия), синтез пептида можно вести далее. После наращивания пептидной цепи до нужной величины гидролизуют «якорную» сложноэфирную связь и смывают полипептид со смолы:

$$\text{Смола}—CH_2O—CO—CHR—NH \ldots CO—CHR'NH_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{HBr}$$

$$\longrightarrow \text{Смола}—CH_2OH + HOOCCHRNH \ldots COCHR'NH_2$$

полипептид

Метод Мерифильда прост в техническом оформлении, что позволяет полностью автоматизировать процесс. Поэтому, хотя вышеупомянутые белки инсулин (51 аминокислота) и рибонуклеаза (124 аминокислоты) были синтезированы классическими методами, метод Мерифильда позволяет значительно сократить затраты труда и времени на синтез белков. Так, рибонуклеаза была синтезирована Мерифильдом в 1968 г. менее чем за месяц, хотя синтез включал 369 последовательных реакций.

9. Строение белковых молекул

Особый характер белка каждого вида связан не только с длиной, составом и строением входящих в его молекулу полипептидных цепей, но также и с тем способом, которым эти полипептидные цепи ориентируются в специфические, зачастую метастабильные конформации с различной степенью гидратации. В связи с этой метастабильностью хорошо известны изменения, быстро и необратимо происходящие при нагревании яичного белка. Они служат наглядным примером реакций, происходящих при денатурации.

Значительное внимание уделялось исследованию возможных способов расположения пептидных цепей, приводящих к устойчивым конформациям. В 1952 г. Л. Полинг показал, что наиболее выгодным расположением, которое осуществляется во многих пептидах и белках, является α-спираль. Пептидные цепи α-спирали свернуты таким образом, что возможно образование водородных связей между амидными водородными атомами и карбонильными группами, разделенными тремя-четырьмя аминокислотными фрагментами (рис. 84). Водородные связи почти параллельны основной оси спирали, а расстояние между витками составляет около 0,55 нм. На один виток α-спирали приходится около 3,6 остатка аминокислот. Боковые цепи аминокислот лежат на внешней стороне α-спирали. Однако пространственные затруднения, возникающие между боковыми группами некоторых аминокислот, могут существенно деформировать нормальную α-спираль и вызвать изгиб цепи. Наиболее существенно в этом отношении влияние пролина и оксипролина.

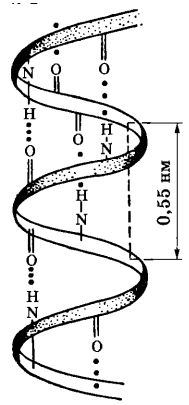


Рис. 84. α-Спираль белковой молекулы

Вторичную структуру α-спирали имеют, например, миозин и α-кератин. Ряд белков (фиброин, β-кератин), состоящих в основном из небольших молекул аминокислот, образуют другую компактную вторичную структуру, называемую «сложенный лист».

В структуре любого белка имеется, таким образом, несколько степеней усложнения. *Первичная структура* белка пред-

ставляет собой специфическую последовательность аминокислот в полипептидной цепи. *Вторичная структура* определяется способом, которым скручена цепь; в частности, последняя может образовывать α-спираль. Наконец, *третичная структура* — это способ, которым свернутая в спираль цепь (цепи) изогнута и гидратирована в природном (нативном) белке. Для молекул белков, состоящих из нескольких полипептидных цепей, рассматривают и так называемые *четвертичные структуры*, определяющие тип взаимодействия между отдельными цепями.

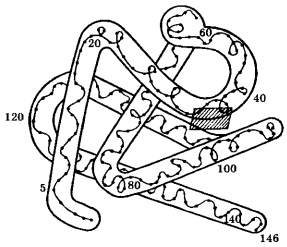


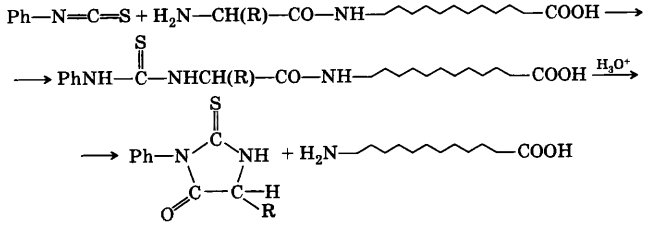
Рис. 85. Пространственная структура цепи β-гемоглобина

На рис. 85 схематично изображена структура цепи β-гемоглобина. Черные точки изображают отдельные аминокислоты (их 146), связанные в цепь. Последовательность этих аминокислот образует первичную структуру этого фрагмента белковой молекулы. Конформация цепи в трехмерном пространстве, изображенная фигурой, похожей на свернутую змею, отражает третичную структуру цепи. Внутри обведенной фигуры цепь аминокислот имеет форму α-спирали, что определяет вторичную структуру фрагмента β-гемоглобина. Квадрат со штриховкой обозначает гем с атомом железа. Молекула самого гемоглобина, находящегося в красных кровяных тельцах, состоит из четырех цепей: двух β-гемоглобина и двух α-гемоглобина. Совокупность этих четырех цепей определяет четвертичную структуру гемоглобина.

Первичная структура белков устанавливается методами химической деструкции, в основном методом ступенчатого гидролиза или ферментативной деструкции с помощью различных «протеаз». Используя набор различных «протеаз», селективно гидролизующих связи между конкретными аминокислотами, изменяя условия ферментативного и химического гидролиза (время, температуру и pH), можно получать различные осколки, на основании которых создается представление об исходной белковой молекуле. Очень важную роль в определении первичной структуры белков сыграли методы определения концевых групп.

С-Концевые аминокислоты (аминокислоты со свободной COOH-группой) определяют, используя фермент карбоксипептидазу, которая селективно отщепляет эту аминокислоту от молекулы полипептида или белка. После ее идентификации операцию повторяют до определения всей последовательности аминокислот.

Метод Эдмана, разработанный для N-концевых аминокислот (аминокислот со свободной NH_2-группой), основан на реакции полипептидов или белков с фенилизотиоцианатом, образующим фенилтиомочевину по концевой NH_2-группе. При последующем гидролизе отщепляется фенилгидантоин, а остальная молекула не затрагивается:



фенилгидантоин

После идентификации аминокислоты в фенилгидантоине (лучше всего с помощью ГЖХ) операцию повторяют до определения всей последовательности аминокислот.

Ранее для определения N-концевой аминокислоты широко использовали 2,4-динитрофторбензол. Незащищенные аминогруппы на концах цепей дают 2,4-динитрофенильные производные, по которым после кислотного гидролиза белка легко установить, какие именно аминокислоты были концевыми.

Последовательность аминокислот в коротких линейных пептидах (и особенно в циклопептидах) успешно определяют с помощью масс-спектрометрии.

В настоящее время первичная структура установлена приблизительно для 1300 белков, отдельные из которых содержат более 400 аминокислот (трансаминаза — 410 аминокислот), а получено синтетически более 60 белков.

Разработка автоматических анализаторов аминокислот с применением ионообменников и элюированием буферными растворами с возрастающими значениями pH позволяет в настоящее время работать с приборами, производящими за несколько часов полный количественный анализ любого белка (для навески в 5 мг) с точностью до 1%.

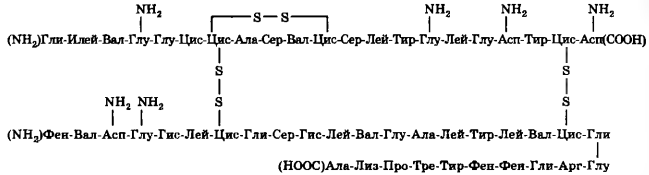


Рис. 86. Последовательность аминокислот в молекуле бычьего инсулина

Найденная последовательность 51 аминокислоты в бычьем инсулине изображена на рис. 86. Дисульфидные связи удерживают две пептидные цепи в изогнутом состоянии и играют важную роль в определении конформации и физиологических свойств инсулина.

Последовательность аминокислот в пептидных цепях белков, например инсулина, производит впечатление случайного и лишенного систематичности набора; однако она может оказывать влияние на свойства белков несколькими способами. Так, кислотно-основные свойства белков и их изоэлектрические точки определяются числом и расположением кислых и основных аминокислот. Пространственное влияние замещающих групп определяет стабильность и точки изгиба пептидных спиралей. Последовательность аминокислот также может оказывать влияние на степень межмолекулярных взаимодействий и растворимость белков. Пептиды, состоящие из аминокислот одного типа, часто оказываются чрезвычайно малорастворимыми вследствие сильных внутримолекулярных взаимодействий. Если однородность цепи нарушается в результате включения в нее других аминокислот, то можно ожидать, что внутримолекулярные взаимодействия будут ослаблены.

Установлено, что белки могут иметь весьма различные размеры и форму. Определение молекулярной массы и размеров молекул белка выполняется с применением мощного арсенала физических методов исследований. Молекулярные массы можно определить с помощью измерения скоростей диффузии, скоростей седиментации в ультрацентрифуге, рассеяния света и даже путем измерения размеров индивидуальных больших по размеру молекул белка методом электронной микроскопии.

Сведения о форме молекул получают непосредственно с помощью электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа комплексов белков с тяжелыми металлами.

Применение этих методов часто встречает трудности вследствие высокой степени гидратации белков, а также способности многих белков вступать в обратимые реакции ассоциации, образуя димеры, тримеры и т. д. Молекулярные массы, молекулярные параметры и изоэлектрические точки ряда важных белков приведены в табл. 37.

Многие белки содержат такие металлы, как железо, цинк и медь. Атомы этих металлов принимают непосредственное участие в выполнении биологических функций тех молекул, в состав которых они входят. Примером могут служить известные свойства гемоглобина как переносчика кислорода в тканях, обусловленные наличием иона Fe^{2+}.

Многие белки могут существовать в виде хорошо образованных кристаллов, что в принципе делает возможным установление их строения методом рентгеноструктурного анализа. Возникающие при этом проблемы весьма нелегки, поскольку даже в маленькой молекуле белка, например инсулина, надо установить положение 700 атомов (не считая

Таблица 37. **Некоторые типичные белки**

Белок	Молекулярная масса	Формула молекулы	Изоэлектрическая точка	Источник	Функция
Инсулин	6000	Ассоциаты в растворе	5,4	Поджелудочная железа	Регулирование содержания сахара в крови
Рибонуклеаза	13 000	—	7,8	То же	Гидролиз рибонуклеиновых кислот
Лизоцим	14 000	Вытянутый эллипсоид	10,7	Яичный белок	Разрушает стенки клеток бактерий, гидролизуя β-1,4-гликозид-гликозные связи
α-Химотрипсин	25 000	Ассоциаты в растворе	—	Поджелудочная железа	Гидролиз сложноэфирных и пептидных связей
Папаин	21 000	—	8,8	Латекс плодов папайи	Гидролиз пептидных связей
Гемоглобин	66 700	Близка к сферической	6,7	Красные кровяные тельца	Перенос кислорода в тканях
Каталаза	250 000	Кубическая	—	Печень и почки	Разрушает H_2O_2
Фибриноген	330 000	Удлиненная	6,8	Плазма крови	Свертывание крови

атомов водорода). Рентгеноструктурное исследование, оказавшееся чрезвычайно ценным источником сведений о структуре белков, приводит ко все большим успехам в установлении деталей их структуры. Например, на ранних стадиях исследования структуры железосодержащего белка миоглобина достигнутое разрешение составляло 0,6 нм, что не позволяло увидеть индивидуальные атомы, но указывало на скрученную форму пептидных цепей, обвивающих матрицу, состоящую из молекул воды (т. е. давало возможность установить третичную структуру). Увеличение разрешения до 0,2 нм позволило установить положение большинства индивидуальных аминокислот, основываясь на форме содержащихся в них заместителей (первичная и вторичная структура).

Биологические функции белков исключительно разнообразны. Некоторые из них обладают свойствами гормонов, регулирующих различные процессы обмена веществ (например, инсулин поддерживает уровень сахара в крови); другие белки действуют как катализаторы (ферменты) биологических процессов, и, наконец, ряд белков является биологическим строительным материалом (например, коллаген соединительных тканей и кератин волос). Выше уже были упомянуты свойства гемоглобина млекопитающих как переносчика кислорода. Функция некоторых белков крови заключается в образовании антител, обусловливающих сопротивляемость к заболеваниям, а так называемые нуклеопротеиды входят в качестве важной составной части в гены, которые несут наследственную информацию и передают ее в процессе деления клетки. Вирусы, например вирус табачной мозаики, состоят из нуклеопротеидов, заключенных в белковую оболочку. Структура многих вирусов настолько регулярна, что они могут быть получены в виде хорошо образованных кристаллов.

10. Искусственная пища

Для нормального функционирования животный организм, в том числе и организм человека, должен ежедневно, кроме воды и неорганических солей, получать с пищей белки, углеводы, жиры и в незначительных количествах другие органические вещества.

Анализ данных по производству, потреблению и составу продуктов питания показывает, что более половины мирового населения питается неудовлетворительно. В первую очередь это связано с недостатком белков, особенно животного происхождения. Для удовлетворения минимальной потребности человечества в белках их производство необходимо увеличить на 30%.

Возможности решения проблемы белкового питания традиционными методами ограничены рядом причин. Для традиционной сельскохозяйственной технологии характерен низкий выход, потери белков и других пищевых веществ на разных стадиях и ряд других недостатков, которые принципиально ограничивают эффективность производства и качество продукции. В то же время имеются значительные потенциальные ресурсы пищевого белка, используемого крайне нерационально или совершенно не используемого для питания. Это прежде всего относится к белкам дрожжей и других одноклеточных, белкам семян масличных и зерновых культур, обрата молока, малоценных пород рыбы, других морепродуктов и т. п.

Основная причина, затрудняющая широкое применение этих белков для питания, состоит в их низкой привлекательности для потребителя.

Белки обычно бесцветны, лишены запаха и вкуса. Поэтому практически невозможно включить изолированные белки в рацион питания человека. Возможности использования белков в качестве добавок к традиционным пищевым продуктам также ограничены, так как значительные количества добавок обычно искажают уникальную структуру и изменяют комплекс свойств обогащаемого продукта, ухудшая его вкусовые и потребительские качества. Таким образом, масштабы потребления пищевых белков, а следовательно, масштабы их производства и реальные ресурсы определяются возможностью получения на основе этих белков вкусной и недорогой пищи.

В последние годы все большее значение приобретает качественно новое направление в производстве пищи. Оно заключается в переработке белков различного происхождения в искусственные продукты питания. Производство таких продуктов осуществляется практически индустриальными методами, что позволяет использовать для питания огромные ресурсы белка с минимальными его потерями, дает стандартную продукцию. При этом желательно, чтобы по составу они отвечали требованиям сбалансированного питания и превосходили в этом отношении большинство традиционных продуктов, особенно растительных. Если же говорить об искусственной пище неприродного происхождения, то ее синтез обязательно должен включать в себя синтез *L*-α-аминокислот. Физиологическими опытами по питанию высших животных искусственными смесями аминокислот было выяснено, что не все аминокислоты должны обязательно поступать с пищей. Некоторые ами-

нокислоты могут синтезироваться в организме животных из кетокислот взаимодействием последних с аммиаком или другими аминокислотами (такие кислоты называются *заменимыми*). Другие не синтезируются животными организмами и должны доставляться с пищей — *незаменимые аминокислоты*. В связи с этим все аминокислоты, входящие в состав природных белков, разделяются на две группы: заменимые и незаменимые аминокислоты[1].

Незаменимые аминокислоты	Заменимые аминокислоты
1. Валин	1. Глицин
2. Лейцин	2. Аланин
3. Изолейцин	3. Глутаминовая кислота
4. Треонин	4. Аспарагиновая кислота
5. Метионин	5. Серин
6. Фенилаланин	6. Цистин
7. Триптофан	7. Тирозин
8. Лизин	8. Пролин
9. Гистидин	9. Оксипролин
	10. Цистеин
	11. Аргинин

Полноценная белковая пища должна обязательно содержать все незаменимые аминокислоты. Отсутствие их в пище приводит к заболеванию и гибели животного.

Искусственный синтез белковых пищевых продуктов должен включать следующие этапы:

1) многотоннажный дешевый метод синтеза, по крайней мере, незаменимых α-аминокислот;

2) выделение антиподов *L*-ряда из синтетической рацемической смеси (или стереонаправленный синтез)[2];

3) структуризация пищи (желе, икра и т. д.) и придание ей привычного цвета и запаха.

При сравнении различных путей индустриального получения пищевых веществ все же наиболее перспективным представляется биотехнологический синтез. И у нас, и за рубежом были начиная с 60-х годов XX столетия развернуты комплексные работы по выращиванию дрожжей на углеводородах нефти. Получаемая биомасса содержит около 40% полноценного по аминокислотному составу белка, а также жиры и витамины. Проведены опыты по использованию этих дрожжевых белков непосредственно в питании животных. Естественно, что для этого полезные составные части должны быть выделены, очищены от ядовитых ингредиентов или имеющих сомнительную питательную ценность и превращены в пищевые формы, обладающие запахом и вкусом. В настоящее время эти работы (на нефтяном сырье) свертываются в связи с потенциальной опасностью действия этих смесей как канцерогенов и экологической опасностью производств.

[1] В зависимости от вида высших животных это деление аминокислот может иметь и несколько другой вид. Ряд авторов предлагают выделять и частично заменимые аминокислоты, но это не всегда достаточно обосновано.

[2] При использовании аминокислот в качестве кормовых добавок для сельскохозяйственных животных можно использовать и рацемические смеси.

ГЛАВА 23

Гетероциклические соединения

1. Классификация гетероциклов

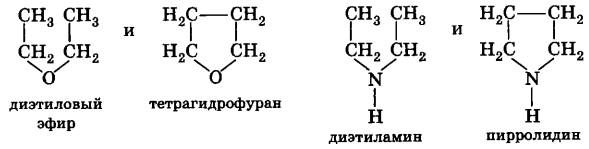
Согласно общей схеме классификации органических соединений, к классу гетероциклов относятся вещества, содержащие циклические группировки атомов, включающие в цикл кроме атомов углерода и другие (гетеро-) атомы[1]. Наиболее важное значение имеют гетероциклы, содержащие атомы N, O и S. Они называются соответственно азот-, кислород- и серосодержащие гетероциклы.

Легкость образования циклов именно с этими гетероатомами объясняется тем, что валентные углы между связями у этих атомов мало отличаются от валентных углов атома углерода в состоянии гибридизации sp^3 (~ 109°) и sp^2 (120°). В связи с этим включение гетероатомов N, O и S вместо групп $—CH_2—$ или —CH= в циклическую группировку мало сказывается на напряжении цикла и не очень сильно изменяет общую геометрию молекулы. Легкость включения именно этих атомов в циклические группировки объясняется также и их сравнительно небольшими атомными объемами, близкими к объему группы CH_2.

Свойства гетероциклов определяются не только имеющимися гетероатомами, в значительной степени они зависят от характера связей в цикле. Гетероциклы, не содержащие кратных связей, как правило, по химическим и физическим

[1] См.: *Пожарский А. Ф.* Теоретические основы химии гетероциклов. М., Химия, 1965.

свойствам похожи на соответствующие ациклические соединения:



диэтиловый эфир — тетрагидрофуран — диэтиламин — пирролидин

Практически реакции диэтилового эфира и соответствующие реакции тетрагидрофурана сходны между собой. Почти во всех реакциях пирролидин ведет себя так же, как и диэтиламин. Это и неудивительно, ибо во всех этих случаях реакционная способность определяется лишь гетероатомом.

Но существует и другая, очень обширная группа гетероциклов, имеющих сопряженные системы кратных связей. Такого рода гетероциклы напоминают своей устойчивостью и типами реакций бензол, а его производные получили название *ароматических гетероциклов* — они и будут в основном объектом нашего рассмотрения.

2. Ароматичность гетероциклов

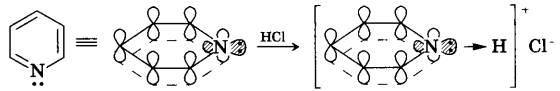
Согласно правилу Хюккеля, циклическая система обладает ароматическими свойствами, если она: 1) содержит $(4n + 2)$ обобщенных электронов; 2) имеет непрерывную цепь сопряжения; 3) является плоской.

Очевидно, что замена в бензоле одной группы $\geqslant C—H$ на атом азота в состоянии sp^2-гибридизации (=N—) не приводит к изменению этих условий, и азабензол — пиридин, так же как и бензол, является ароматической системой (энергия резонанса около 146 кДж/моль):

В общем случае замена любого числа групп $\geqslant C—H$ в ароматическом ядре на атомы азота в состоянии sp^2-гибридизации (=N—) оставляет систему ароматической: хинолин, изохино-

лин, пиразин, пиримидин, триазин — такие же ароматические соединения, как бензол и нафталин.

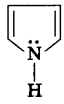
Следует обратить внимание на то, что *n*-электронная пара атома азота (неподеленная электронная пара) в этом случае не включается в ароматический секстет и протонируется обычным образом, мало влияя на ароматичность системы:



пиридин гидрохлорид пиридина

Однако, помимо таких азааналогов бензола и нафталина, имеется и другая возможность образования устойчивого секстета ($4n + 2$ при $n = 1$) или децета ($4n + 2$ при $n = 2$) обобщенных электронов в циклической системе.

Рассмотрим электронное состояние цикла, образованного четырьмя углеродными атомами и атомом азота и содержащего две двойные связи; такой гетероцикл носит название *пиррола*:



пиррол

Так как образование устойчивого секстета электронов энергетически выгодно — для пиррола этот выигрыш энергии (энергия резонанса) составляет 100 кДж/моль, — молекула образует этот секстет за счет обычных четырех π-электронов атомов углерода, связанных кратными связями, и двух *n*-электронов атома азота. Таким образом, в ядре создается общая система секстета электронов и ядро обладает ароматическими свойствами (рис. 87). Включение гетероатома с его *n*-электронной парой между двумя атомами углерода в состоянии гибридизации sp^2,

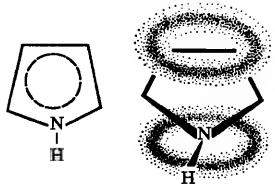
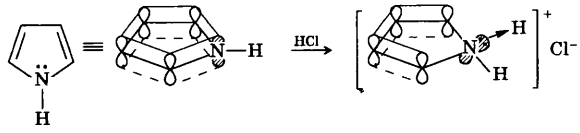


Рис. 87. Распределение π-электронной плотности в молекуле пиррола

естественно, не прерывает цепь сопряжения, и второе основное условие ароматичности тоже сохраняется.

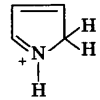
Благодаря такой электронной структуре ядро пиррола, как и бензол, плоское, все атомы водорода также лежат в плоскости ядра, а секстет электронов образует области повышенной электронной плотности над и под плоскостью ядра. Атомы O и S также имеют неподеленные электронные пары, поэтому аналогичные пирролу ароматические системы (фуран и тиофен) могут образовываться с их участием.

Таким образом, группы —NH—, —O— и —S— могут формально заменять группу —CH=CH— в любом ароматическом цикле без нарушения его ароматических свойств. Это объясняется тем, что названные группы изоэлектронны, т. е. вносят в общую систему одинаковое число (два) электронов. Протонирование в этих случаях нарушает ароматичность ядра, блокируя *n*-электронную пару гетероатома:



пиррол

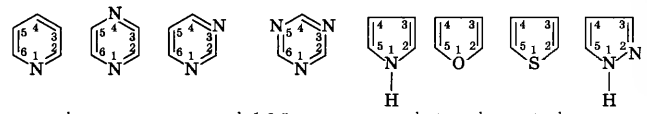
Такого типа N-протонированные формы термодинамически неустойчивы и образуются только на очень короткое время (10^{-6} с), и в кислых средах пиррол существует в основном в виде продукта C-протонирования:



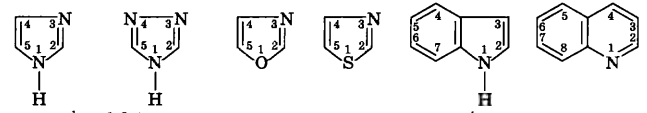
Следует отметить также, что в таких гетероциклах шесть электронов делокализованы по пяти атомам. Это делает гетероцикл «электроизбыточным» и легко атакуемым электрофильными частицами.

При реализации двух возможных путей замены групп =CH— и —CH=CH— в обычных углеродных ароматических циклах на гетероатомы образуется все многообразие арома-

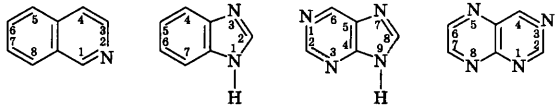
тических гетероциклов, только частично представленных ниже:



пиридин[1] пиразин пиримидин[1] 1,3,5-триазин пиррол[1] фуран[1] тиофен[1] пиразол



имидазол[1] 1,3,4-триазол оксазол тиазол индол[1] хинолин



изохинолин бензимидазол пурин[1] птеридин[1]

В общем случае гетероцикл может включать и другие гетероатомы или другие изоэлектронные группы (например, группа $=O^{+}-$ изоэлектронна $=C-$ и может заменять последнюю без нарушения ароматичности).

3. Группа пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом (пиррол, фуран, тиофен и селенофен) обладают одинаковой электронной структурой, похожими методами синтеза и сходной реакционной способностью.

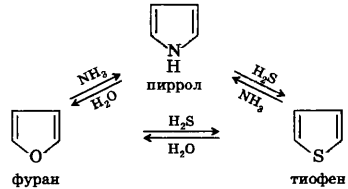
Пиррол имеет исключительно важное значение для жизнедеятельности животных и растительных организмов, так как

[1] Гетероциклы, рассмотренные в этой главе.

его ядро лежит в основе *гема* — простетической группы гемоглобина крови и *хлорофилла* — зеленого пигмента листьев:

пиррол

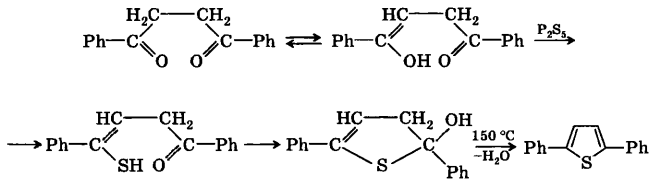
Пиррол представляет собой бесцветную неустойчивую жидкость с т. кип. 130 °С, характерным запахом, в воде почти нерастворим. Пиррол генетически связан с аналогичными O- и S-содержащими пятичленными гетероциклами. Ю. К. Юрьев показал возможность их взаимного перехода при температуре около 300 °С и при каталитическом действии оксида алюминия:



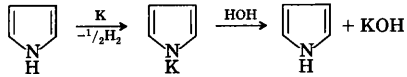
фуран тиофен

Препаративно такие переходы лучше осуществлять с гидрированными циклами — пирролидином, тетрагидрофураном и тиофеном.

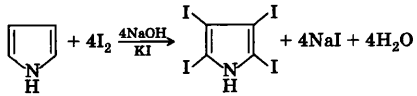
Наиболее часто используемым методом синтеза гетероциклов группы пиррола является реакция 1,4-дикарбонильных соединений с водоотнимающим средством для получения фуранов, с водоотнимающим средством и добавкой NH_3 — пирролов, с добавкой сульфидов — тиофенов. Примером может служить реакция дибензоилэтана с P_2S_5, приводящая к 2,5-дифенилтиофену:



В связи с тем что *n*-электроны атома азота пиррола втянуты в общий секстет, пиррол практически не обладает основными свойствами (pK_a сопряженной кислоты равно −0,3), в то же время он проявляет и слабокислотные свойства (pK_a = 16,5). Таким образом, при взаимодействии с натрием, калием или амидом натрия NH-группа пиррола проявляет даже кислотные свойства, образуя легко гидролизующийся пирролкалий или пирролнатрий:



При обработке пиррола кислотами атакующий протон локализует пару электронов секстета на атоме азота. Этот процесс связан с нарушением энергии резонанса молекулы (100 кДж/моль). Образующаяся диеновая система дивиниламина крайне неустойчива и быстро полимеризуется. Именно этим объясняется неустойчивость (смолообразование) соединений группы пиррола (а также фурана и в меньшей степени тиофена) в кислых средах. **Способность пятичленных гетероциклов к типичным для ароматических соединений реакциям электрофильного замещения настолько велика, что их даже называют *суперароматическими соединениями*. Даже такой слабый электрофильный агент, как I_2, в щелочной среде замещает все четыре водородных атома пиррола:**

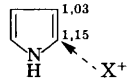


Ниже приведены данные сравнительной реакционноспособности пятичленных гетероциклов и бензола в реакции бромирования:

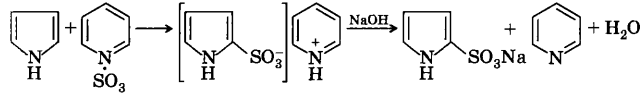
Соединение	Бензол	Тиофен	Фуран	Пиррол
Скорость реакции бромирования	1	5	120	10^8

В общем случае для всех пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом наиболее реакционноспособным является α-по-

ложение, что подтверждается и распределением электронной плотности:



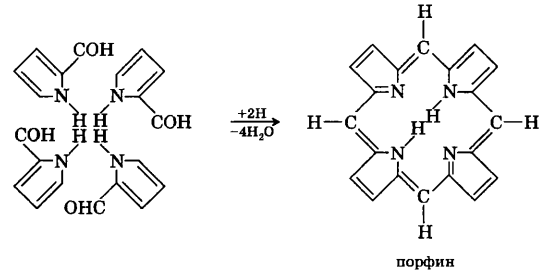
Большинство электрофильных агентов являются кислотами или потенциальными кислотами и поэтому не могут быть непосредственно применены для реакций с ацидофобными (неустойчивыми в кислотах) производными пиррола, фурана и тиофена. Обычно применяют комплексы их с пиридином или диоксаном (А. П. Терентьев):



пиридинсульфотриоксид

В этом случае кислая среда отсутствует на всех стадиях процесса и смолообразования не происходит.

В 1929 г. Г. Фишер, внесший большой вклад в развитие химии пиррола, на основе α-пирролальдегида синтезировал основу гема крови — ядро порфина. В реакции конденсации участвовала муравьиная кислота, являющаяся одновременно дегидратирующим и восстанавливающим агентом (за счет распада по схеме $HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$):

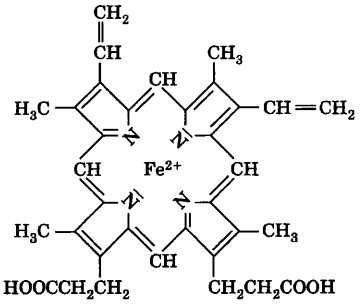


порфин

Полученная система порфина обладает замечательными свойствами. Она ароматична и содержит 26 обобщенных электро-

нов ($4n + 2$, $n = 6$). Рентгеноструктурные исследования показали, что она плоская; энергия резонанса необычайно велика (около 1045 кДж/моль). Порфины очень устойчивы и легко вступают в реакции электрофильного замещения (Вудвард).

Красящее вещество крови гемоглобин является хромопротеидом, состоящим из белка *глобина* и собственно пигмента — *гема* $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$. Гем является порфирином[1] с комплексно связанным ионом Fe^{2+}:



В 1935 г. Г. Фишер установил строение гема и синтезировал его.

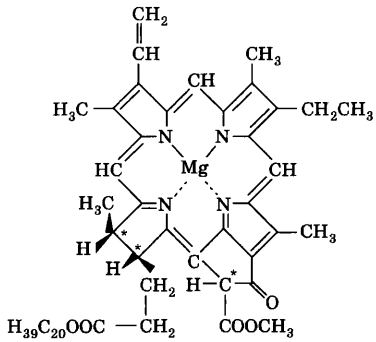
Так как система порфирина ароматична, то, очевидно, отрицательные заряды не локализованы на двух атомах азота, как упрощенно изображено на схеме, а фактически делокализованы по всему ароматическому ядру.

Гем является переносчиком кислорода из легких в ткани и CO_2 из тканей в легкие и таким образом реализует процесс дыхания. По одной из гипотез молекула O_2, попадая внутрь ядра порфирина, удерживается там за счет «клатратных» сил, то же относится и к выносимой из тканей молекуле CO_2. При попадании в легкие CO ее молекулы блокируют внутренние полости порфириновых ядер, и кровь теряет способность переносить O_2 — наступает отравление организма окисью углерода.

Г. Фишер установил и строение хлорофилла. В хромопластах клеток растений хлорофилл связан с белком — *пластином*, образуя хромопротеид — *хлорпластин*. Существует два

[1] Если в ядре порфина имеются заместители, оно называется порфириновым ядром.

близких по строению хлорофилла: хлорофилл *a* $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ и хлорофилл *b* $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$:



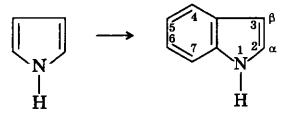
хлорофилл *a*

Синтетический хлорофилл получен Вудвардом в Гарвардском университете в 1958—1960 гг. Порфириновое ядро хлорофилла содержит сопряженную систему кратных связей, содержащую 26 ($4n + 2$ при $n = 6$) обобщенных электронов и, согласно правилу Хюккеля, ароматично (отрицательные заряды, как и в геме, делокализованы по порфириновому кольцу).

Хлорофилл играет чрезвычайно важную роль в жизни растений, являясь сенсибилизатором в процессе фотосинтеза. Поглощая солнечный свет, молекула хлорофилла поставляет энергию с нужной длиной волны для реализации в клетке процесса фотосинтеза.

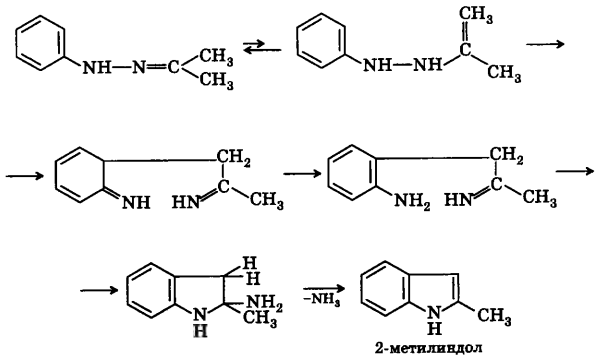
4. Группа индола

Ядро пиррола может быть сконденсировано с ядром бензола, при этом образуется ароматический гетероцикл, носящий название *индола*:



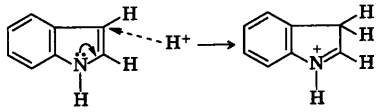
Индол содержит 10 обобщенных электронов ($4n + 2$, $n = 2$) и обладает, согласно правилу Хюккеля, ароматическими свойствами. Температура плавления чистого индола 52 °С, температура кипения 253 °С. Индол и многие его производные, главным образом за счет примесей, обладают неприятным, фекальным запахом. В заметных количествах индол содержится в каменноугольной смоле, откуда и может быть выделен.

Основным методом синтеза индольного ядра является реакция Фишера, заключающаяся в том, что фенилгидразон карбонильного соединения при нагревании в кислой среде образует индол:



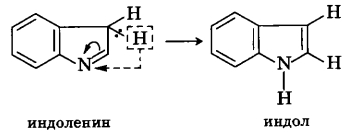
2-метилиндол

Как и пиррол, индол не обладает основными свойствами (pK_a сопряженной кислоты равен −2,4), хотя и несколько более устойчив к действию кислот из-за перехода в сильнокислых средах в катион индоленина:



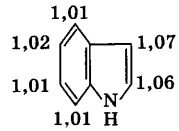
индол катион индоленина

Здесь мы встречаемся с редким в органической химии случаем присоединения протона по атому углерода в присутствии атома азота. Сам индоленин является менее устойчивой системой, чем индол, так как в индоленине нарушена ароматичность, и все производные индоленина переходят в производные индола, если имеется такая возможность:

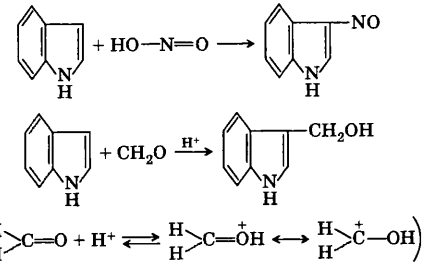


индоленин индол

Согласно расчету реакционных индексов, наиболее реакционноспособным положением для электрофильной атаки (максимальная электронная плотность) в индоле является положение 3 (или β):



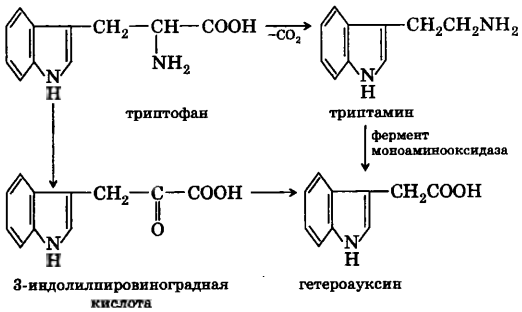
куда и направляется в первую очередь электрофильный агент:



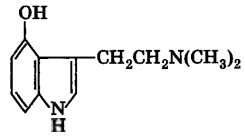
Среди всех гетероциклов производные индола занимают исключительно важное место по многообразию проявлений различных типов физиологической активности. Большинство соединений группы индола даже в очень маленьких концентрациях проявляют ярко выраженную физиологическую активность.

Триптофан [β-(3-индолил)-аланин] — одна из незаменимых аминокислот (см. гл. 22). При метаболизме триптофана в живом организме за счет в основном реакций дезаминирова-

ния и декарбоксилирования образуются 3-индолилуксусная кислота (гетероауксин) — наиболее широко известный и применяемый стимулятор роста растений (см. гл. 26) и *триптамин* [3-(β-аминоэтил)-индол] — важнейший биогенный амин, ядро которого является основой многих физиологически активных индольных структур:

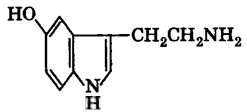


Псилоцин (4-оксидиметилтриптамин) является одним из наиболее сильнодействующих галлюциногенов — веществ, вызывающих цветные галлюцинации:



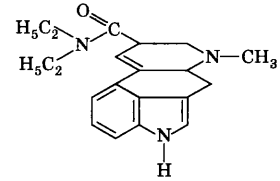
псилоцин

Серотонин (5-окситриптамин) играет исключительно важную роль в обмене веществ у высших млекопитающих, регулируя передачу импульсов в нервных тканях и кровяное давление:



серотонин

Диэтиламид лизергиновой кислоты — ЛСД — сильнейший галлюциноген и наиболее сильно действующий наркотик, его действующие дозы около 10^{-3} г:



5. Группа пиридина

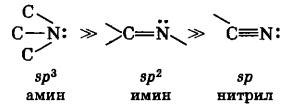
Наряду с индолом из каменноугольной смолы может быть выделен еще один ароматический гетероцикл (C_5H_5N), называемый *пиридином*:

Пиридин — жидкость с неприятным запахом, т. кип. 115 °С, смешивается с водой и большинством органических соединений. Ядро пиридина встречается во многих природных продуктах: алкалоидах, витаминах, коферментах и в большом числе лекарственных препаратов.

В связи с тем что свободная электронная пара атома азота не участвует в образовании ароматического секстета электронов ($4n + 2$, $n = 1$) ядра пиридина, он проявляет свойства основания.

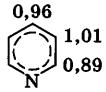
Основность пиридина (pK_a сопряженной кислоты 5,2) близка к основности анилина (4,6), но значительно меньше основности алифатических аминов (pK_a СК ≈ 10).

Это обусловлено изменением гибридизации атома азота. Электроны, расположенные на орбитали с большим *s*-характером, обладают более низким уровнем энергии и пониженной способностью к присоединению протона:

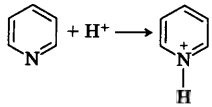


В изображенном ряду свободные электронные пары занимают орбитали, в которых *s*-характер составляет 25, 33, 50% соответственно. Поэтому основность аминов довольно высока, а нитрилы практически не обладают основными свойствами (pK_a их сопряженных кислот около −8).

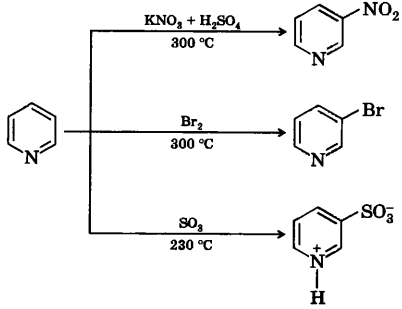
Ароматичность ядра пиридина выражена очень ярко. Он не разрушается дихроматом калия и азотной кислотой и термически устойчив. Распределение электронной плотности в ядре определяет прохождение электрофильных реакций в β-положение, а нуклеофильных — в α и γ:



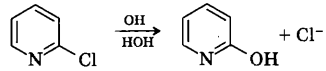
Электрофильное замещение у производных пиридина в отличие от пятичленных гетероциклов проходит с большим трудом, так как оно обычно ведется в кислой среде, где пиридин существует в виде катиона:



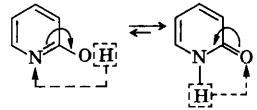
Положительный заряд на атоме азота значительно понижает общую электронную плотность в ядре и затрудняет атаку электрофильной частицей:



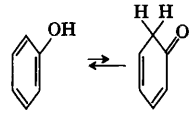
Наоборот, нуклеофильные реакции, особенно в α- и γ-положениях, проходят очень легко. Так, 2-хлорпиридин быстро гидролизуется до 2-оксипиридина:

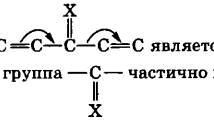
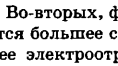


Для последнего интересно рассмотреть возможную таутомерию (в данном случае лактим-лактамную):

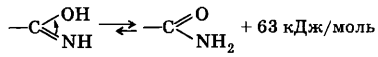


Для фенола такая таутомерия невозможна, так как оксиформа дает слишком большой выигрыш в энергии (около 125 кДж/моль):



В случае 2-оксипиридина существует два фактора, действующих в пользу лактамной формы. Во-первых, в лактамной форме также имеется возможность образования в какой-то степени ароматической (хотя и менее выгодной) системы за счет четырех π-электронов и электронной пары атома азота (всего 6 электронов). Прямого разрыва сопряжения в месте карбонильного атома углерода тоже нет. Это объясняется тем, что система  является в определенной степени сопряженной, так как группа  частично проводит сопряжение (кросс-сопряжение).

Во-вторых, фактором, действующим в пользу лактамной формы, является большее сродство к протону у атома азота, чем у кислорода (азот менее электроотрицателен, чем кислород). Так, например, амиды существуют лишь в одной таутомерной форме — амидной, энергетически более выгодной (на 63 кДж/моль):



Действие этих двух факторов оказывается сильнее, чем стремление сохранить обычную ароматичность ядра, поэтому 2-оксипиридин, как,

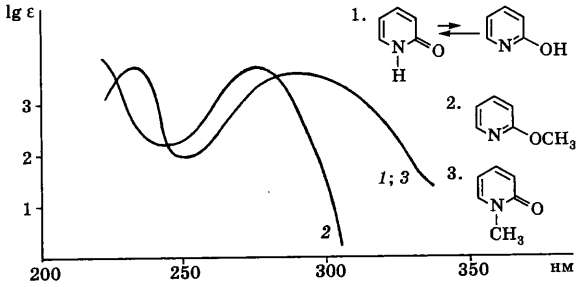
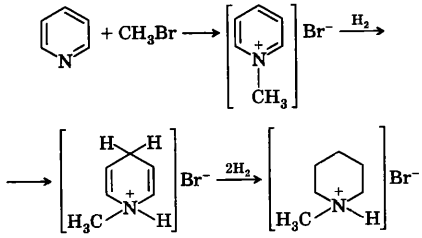


Рис. 88. УФ-спектры 2-оксипиридина (*1*) и модельных структур (*2*, *3*)

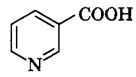
впрочем, и 4-оксипиридин, существует в лактамной (пиридоновой) форме. Если один из факторов не действует, то сохраняется обычная ароматичность ядра (α-аминопиридин существует уже в аминоформе).

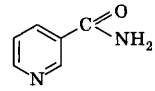
Доказательства существования тех или иных таутомерных форм в окси- и аминозамещенных гетероциклах сравнительно легко могут быть проведены в настоящее время с помощью ПМР-, УФ- и ИК-спектроскопии, например простым сравнением УФ-спектров 2-оксипиридина и модельных структур (рис. 88). УФ-спектры 2-оксипиридина и модельного N-метилпиридона-2 совпадают, а спектр 2-метоксипиридина резко отличается от них. Из этого следует, что 2-оксипиридин существует в лактамной форме.

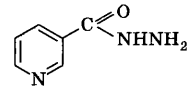
Пиридин и его производные легко образуют четвертичные соли. Характерной особенностью их является более легкая восстанавливаемость, чем самого пиридина:

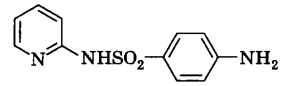


В биохимических процессах наиболее важную роль играют следующие производные пиридина. *Амид никотиновой кислоты*, или *витамин* PP, применяемый как противопеллагрическое средство; *изониазид* (гидразид пиридин-4-карбоновой кислоты) — одно из самых активных средств против туберкулеза; *сульфидин* — самый активный из сульфамидных препаратов на основе α-аминопиридина:

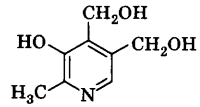

никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая)

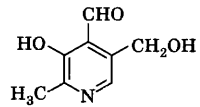

витамин PP

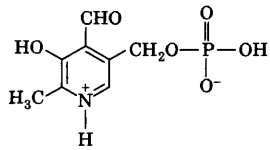

изониазид


сульфидин

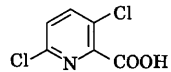
Витамины группы B включают соединения пиридинового ряда, играющие важную роль в ферментативных окислительно-восстановительных процессах и процессах декарбоксилирования аминокислот:


пиридоксин (витамин B_6)


пиродоксаль


кодекарбоксилаза

3,6-Дихлорпиколиновая кислота (лонтрел-300)

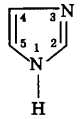


является высоко эффективным гербицидом, уничтожая сложноцветные сорняки в посевах сахарной свеклы, рапса, кукурузы и злаковых.

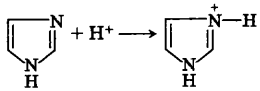
6. Группа имидазола

Как уже говорилось в начале данной главы, замена группы =CH— на изоэлектронную группу =N— не изменяет ароматических свойств ядра (бензол → пиридин).

Точно так же замена в пирроле группы =CH— в β-положении на изоэлектронную группу =N— приводит к ароматической системе *имидазола* (*глиоксалина*):

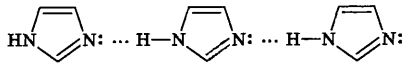


Ароматический секстет имидазола, как и в пирроле, образован 6π-электронами. Неподеленная пара электронов атома азота в положении 3 остается свободной и сообщает гетероциклу основные свойства (как в пиридине); $pK_a = 14{,}2$; pK_a сопряженной кислоты равно 6,95:



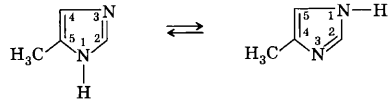
Имидазол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 90 °C и т. кип. 256 °C. Он хорошо растворим в воде и плохо — в неполярных органических растворителях.

Аномально высокая температура кипения при сравнительно низкой молекулярной массе имидазола обусловлена очень сильной ассоциацией молекул за счет водородных связей:



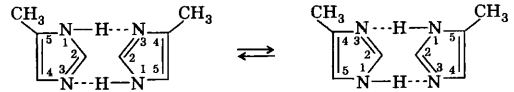
В молекуле имидазола имеются прекрасные возможности для межмолекулярных ассоциаций: неподеленная электронная пара атома азота в положении 3 и «кислый» атом водорода у атома азота в положении 1.

Подобного рода ассоциации приводят к так называемой прототропной таутомерии у ряда систем гетероциклов:



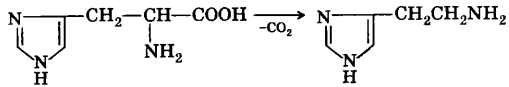
5-метилимидазол 4-метилимидазол

Доказано, что 5- и 4-метилимидазолы представляют собой одно и то же вещество — это возможно только в том случае, если атом водорода не локализован у конкретного атома азота, а быстро (около 10 раз в секунду) переходит от одного атома к другому. Это происходит за счет выравнивания обычной и водородной связи N—H в ассоциате и перераспределения π-электронов в ядре:



5-изомер 4-изомер 4-изомер 5-изомер

Гистидин — незаменимая аминокислота ряда имидазола β-(4-имидазолил)-аланин



гистидин гистамин

является одной из природных аминокислот, входящих в состав белков. При декарбоксилировании гистидина образуется *гистамин*, играющий важную роль в стимуляции сокращения гладкой мускулатуры.

7. Группа пиримидина

Пиримидиновое ядро встречается в многочисленных природных продуктах: витаминах, коферментах и нуклеиновых кислотах:

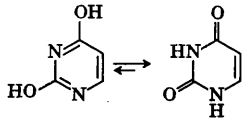
пиримидин

Особенно важную роль играют окси- и аминопиримидины.

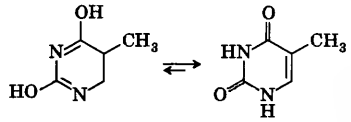
Сам пиримидин обладает ароматическими свойствами. Это устойчивое легкоплавкое вещество с т. пл. 22 °С и т. кип. 124 °С; легко растворимое в воде; слабое основание (pK_a сопряженной кислоты равно 1,3), дает соли с одним эквивалентом кислоты. Последнее характерно для всех гетероциклов, содержащих несколько атомов азота со свободными электронными парами. Протонизация одного из них настолько понижает основность других вследствие взаимного влияния в общей ароматической системе, что дальнейшее солеобразование становится практически невозможным.

Электрофильное замещение для пиримидина (как и для пиридина) затруднено и проходит в положении 5; нуклеофильной атаке подвергается обычно атом углерода в положениях 4 и 6.

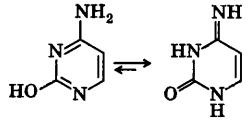
Большое значение в химии нуклеиновых кислот имеют следующие окси- и аминопроизводные пиримидина: *урацил*, *тимин* и *цитозин*:



2,4-диоксипиримидин (урацил)
$pK_a = 9,4$



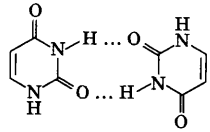
5-метил-2,4-диоксипиримидин (тимин) $pK_a = 9,9$



2-окси-4-аминопиримидин (цитозин)
$pK_a = 10,5$

Как и 2-оксипиридин, эти вещества в кристаллическом состоянии существуют в лактамной форме, что доказано рядом физико-химических методов, и обладают ярко выраженной кислотностью, близкой к кислотности фенола.

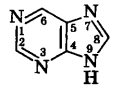
Все три соединения — очень высокоплавкие вещества (т. пл. выше 300 °С), все они растворимы в воде и нерастворимы в неполярных растворителях. Высокая температура плавления указывает на наличие прочных водородных связей:



Все три соединения легко могут быть получены синтетически.

8. Группа пурина

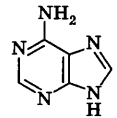
Пурин представляет собой ароматический гетероцикл, образованный сконденсированными по общему ребру ядрами пиримидина и имидазола. Нумерация ядра не совсем обычна и не отвечает общим правилам для поликонденсированных систем:



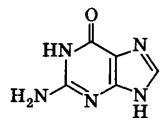
8π-Электронов и неподеленная электронная пара атома азота в положении 9 образуют децет ароматических электронов ($4n + 2$, $n = 2$).

Пурин — слабое основание (pK_a сопряженной кислоты равен 2,4; $pK_a = 8,9$), устойчивое к действию окислителей, хорошо растворимое в воде, т. пл. 217 °С.

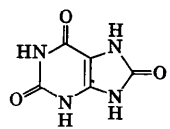
Наибольшее значение имеют окси- и аминопроизводные пурина, ниже они изображены в тех таутомерных формах, в которых они существуют в кристаллическом виде:



аденин
(6-аминопурин)
$pK_a = 9,8$;
pK_a сопряженной кислоты 4,3



гуанин
(6-окси-2-аминопурин)
$pK_a = 9,3$;
pK_a сопряженной кислоты 3,0



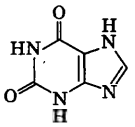
мочевая кислота
(2,6,8-триоксипурин)
$pK_a = 5,7$

Все окси- и аминопурины высокоплавкие (> 300 °С) бесцветные вещества, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в щелочных растворах. Высокие температуры плавления указывают на образование прочных ассоциатов за счет водородных связей.

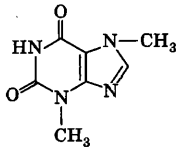
Мочевая кислота является конечным продуктом обмена пуринов в живых организмах и выводится из организма с мочой. Экскременты змей содержат до 90% мочевой кислоты.

Аденин и гуанин являются составными частями нуклеиновых кислот, аденин, кроме того, входит в состав ряда коферментов.

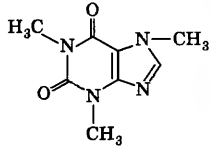
Метилированные по атомам азота 2,6-диоксипурины (ксантины) являются сильнодействующими возбудителями центральной нервной системы:



ксантин
(2,6-диоксипурин)



теобромин
(3,7-диметилксантин)

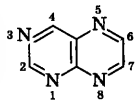


кофеин
(1,3,7-триметилксантин)

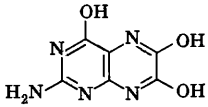
Теобромин — действующее начало бобов какао (до 1,8%), кофеин содержится в чае (в сухих листьях чая до 5% кофеина) и кофе (до 3%).

9. Группа птеридина

Птеридин представляет собой ароматический гетероцикл, образованный сконденсированными по общему ребру ядрами пиримидина и пиразина (1,4-диазобензола). Он хорошо растворим в воде, обладает ярко выраженными основными свойствами (для сопряженной кислоты pK_a = 4,12), устойчив к действию окислителей:



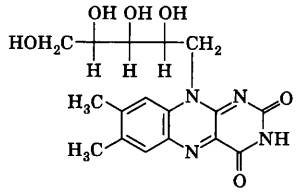
птеридин



лейкоптерин

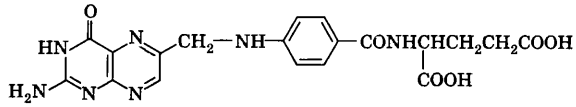
Полиоксиаминопроизводные птеридина, например лейкоптерин, являются красящими веществами покровов насекомых (крылья бабочек). Птеридиновое ядро входит в состав двух важнейших витаминов: рибофлавина и фолиевой кислоты.

Рибофлавин (витамин B_2) является фактором нормального роста животных организмов. Разработан и реализован его промышленный синтез на основе *D*-рибозы, аллоксана и *о*-ксилидина:



рибофлавин

Фолиевая кислота широко распространена в растительном мире:



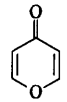
Как и рибофлавин, она является фактором нормального роста животных организмов. В ее молекуле содержатся фрагменты птеридинового ядра, *п*-аминобензойной кислоты и глутаминовой кислоты. Синтез фолиевой кислоты также освоен промышленностью.

10. Производные пиранов

Кислородсодержащие гетероциклы γ- и α-*пираны*, структурные формулы которых приведены ниже, вследствие ненасыщенности и отсутствия стабилизации за счет сопряжения как индивидуальные соединения до сих пор не получены (очень лабильны):

γ-пиран

α-пиран

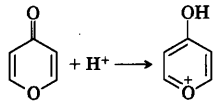


γ-пирон
(т. пл. 32 °С)

α-пирон
(т. кип. 206 °С)

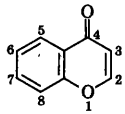
В оксопроизводных пиранов — γ- и α-*пиронах* уже нет полного разрыва сопряжения (кросс-сопряжение, точно так же, как в α- и γ-пиридонах), устойчивость системы повышается, и они уже представляют собой способные к существованию в обычных условиях вещества.

Пироны обладают гораздо более ярко выраженными основными свойствами, чем обычные кислородсодержащие вещества (так, для γ-пирона pK_a сопряженной кислоты 0,1). Это связано с тем, что присоединение протона к системе, например γ-пирона, превращает ее в более устойчивую ароматическую структуру *катиона пирилия*, стабилизированную резонансом:

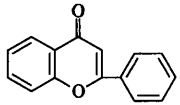


Соли пирилия — уже вполне устойчивые соединения, широко распространенные в природных объектах и из-за высокой реакционной способности широко используемые в лабораториях.

Еще более широко распространены в природе производные *хромона* (в котором ядро γ-пирона сконденсировано с бензолом) и *флавона* — 2-фенилпроизводного хромона:



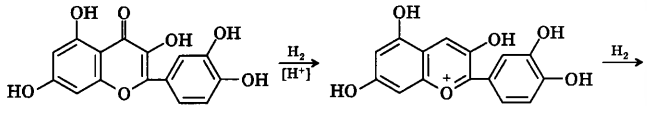
хромон



флавон

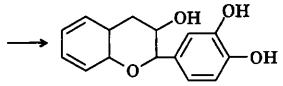
Скелет хромона лежит в основе витаминов группы Е (токоферолов, см. гл. 16 разд. 9).

Полиоксипроизводные флавона являются желтыми пигментами растений, например *кверцетин*:



кверцетин

цианидин



катехин

Еще большее значение имеют гидрированные производные оксифлавонов, так называемые антоцианидины, являющиеся солями бензопирилия. Так, при восстановлении кверцетина может быть получена бензопирилиевая соль (цианидин); его дальнейшее восстановление приводит к образованию *катехина*, находящегося в дубильных экстрактах и в чае.

Гликозиды антоцианидов — *антоцианы* — являются красящими пигментами большинства цветов, овощей и ягод. Антоцианы различаются лишь количеством оксигрупп в фенольном ядре и степенью их метилирования, а также сахарным фрагментом.

11. Методы идентификации гетероциклов

ИК- и УФ-спектроскопия. В УФ-спектре пиррола присутствуют две полосы поглощения. Первая, высокоинтенсивная, полоса находится в области 210 нм и соответствует π—π*-переходу электронов ароматической системы; вторая, низкоинтенсивная, лежит в области 240 нм и соответствует *n*—π*-переходу *n*-электронов неподеленной пары атома азота.

В ИК-спектре пиррола имеется полоса поглощения при 3400 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям NH-группы, а также полосы 1530, 1467, 1418, 1384 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям кольца.

В УФ-спектре пиридина присутствуют две полосы поглощения: при 251 и 270 нм. Первая из них, высокоинтенсивная, относится к π—π*-переходу электронов ароматической системы, вторая, низкоинтенсивная, относится к *n*—π*-переходу электрона неподеленной пары атома азота.

В ИК-спектре пиридина имеются четыре полосы поглощения, характерные для пиридинового кольца: 1590, 1572, 1482 и 1439 $см^{-1}$.

В УФ-спектре пиримидина присутствует высокоинтенсивная полоса поглощения при 243 нм, относящаяся к π—π*-переходу электронов ароматической системы. Кроме того, имеется полоса поглощения низкой интенсивности при 298 нм, соответствующая *n*—π*-переходу *n*-электронов атома азота.

В ИК-спектре пиримидина имеются полосы поглощения при 1570, 1467 и 1402 $см^{-1}$, характерные для пиримидинового кольца. Присутствует также полоса поглощения при 1020—990 $см^{-1}$, соответствующая «дышащим» колебаниям кольца.

В УФ-спектре имидазола присутствуют две полосы поглощения. Одна из них, при 206 нм, имеет высокую интенсивность и относится к π—π*-переходам 6π-электронной системы ядра, вторая, около 300 нм, относится к *n*—π*-переходу электронов неподеленной пары азота и имеет очень низкую интенсивность.

В ИК-спектре имидазола наблюдаются полосы поглощения в области 1550, 1492, 1451 и 1324 $см^{-1}$, характерные для колебаний колец такого типа.

В УФ-спектре индола присутствуют высокоинтенсивная полоса поглощения при 219 нм, соответствующая π—π^*-переходу, и две низкоинтенсивные полосы поглощения при 261 и 288 нм, соответствующие n—π^*-переходам.

В ИК-спектре индола имеется полоса поглощения при 3420 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям NH-группы пиррольного цикла молекулы, а также полосы при 1624—1615, 1600—1575, 1565—1540 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям кольца.

Спектры ПМР. Протоны ядер ароматических гетероциклов поглощают в слабых полях (6—8,5 м. д.) (см. также таблицу на первом форзаце). Ароматическое ядро влияет и на химические сдвиги соседних алифатических групп, сдвигая их сигналы приблизительно на 1—1,6 м. д. в слабые поля. Ниже рассмотрены два ПМР-спектра ароматических гетероциклов.

На рис. 89 приведен спектр амида никотиновой кислоты (витамин PP) в D_2O. В нем отчетливо видны мультиплеты от всех имеющихся четырех протонов ядра. H_A дает мультиплет из-за спин-спинового расщепления на H_D и H_C в области 8,9 м. д.; H_B также дает мультиплет из-за расщепления на H_D и H_C в области 8,6 м. д.; мультиплет протона H_C лежит в области 8,2 м. д., а β-протон H_D дает мультиплет в области самого сильного поля 7,7 м. д. Протоны группы —NH_2 не видны из-за дейтерообмена с D_2O, все они попадают в группу обменных протонов.

На рис. 90 рассмотрен спектр пиррол-2-карбоновой кислоты. Протоны групп —NH_2 и —COOH также вследствие дейтерообмена с D_2O попадают в группу обменных протонов (4,8 м. д.). Протон H_A поглощает в самом слабом поле 7,0 м. д., протон H_M — в области 6,8 м. д., а H_X — в области 6,3 м. д. Все протоны проявляются в виде сложных мультиплетов из-за спин-спинового расщепления на других протонах ядра.

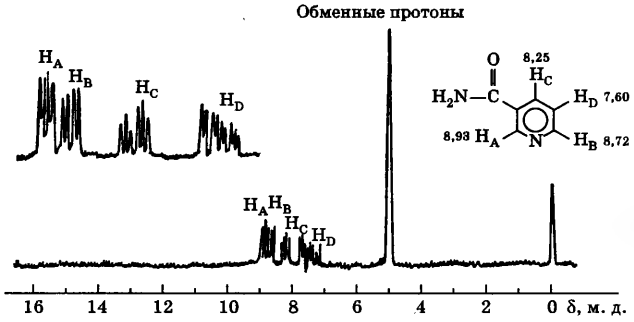


Рис. 89. ПМР-спектр амида никотиновой кислоты
(J_{AC} = 2,4 Гц, J_{AD} = 0,9 Гц, J_{BC} = 1,8 Гц, J_{BD} = 5,1 Гц, J_{CD} = 8,3 Гц)

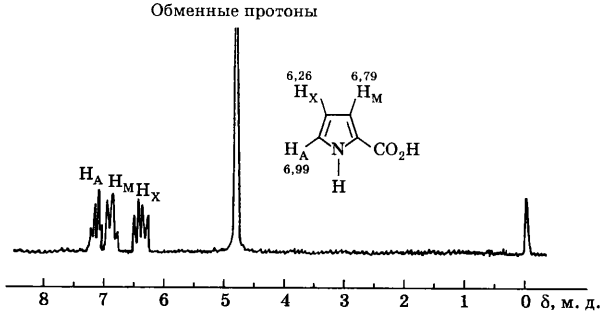
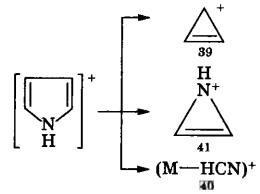


Рис. 90. ПМР-спектр пиррол-2-карбоновой кислоты
(J_{AM} = 1,6 Гц, J_{AX} = 2,6 Гц, J_{MX} = 3,7 Гц)

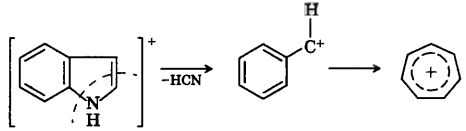
Если съемка спектров проводится в не содержащих подвижных протонов растворителях, то группы —NH ароматических ядер (пиррол, индол, имидазол и т. п.) дают сигнал в очень слабых полях — 9—12 м. д.

Масс-спектрометрия азотсодержащих ароматических гетероциклов. При рассмотрении фрагментации азотсодержащих ароматических гетероциклов под действием электронного удара полезно исходить из допущения, что при ионизации молекулы положительный заряд в M^+ локализован на определенном атоме (или участке) с наименьшим потенциалом ионизации, откуда электрон удаляется легче. Фиксация заряда в определенном месте заметно понижает энергию связи, что способствует ее разрыву. В азотистых гетероциклических соединениях ловушкой положительного заряда в M^+ обычно является гетероатом, поэтому для различных нефункционально замещенных ароматических гетероциклов первая стадия распада M^+, как правило, связана с выбросом нейтральной частицы HCN. Рассмотрим масс-спектры некоторых соединений.

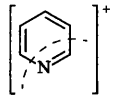
Масс-спектр пиррола характеризуется весьма интенсивным пиком молекулярного иона M^+, его интенсивность максимальная в спектре. Второй по интенсивности пик — ион с массой 39 (циклопропенил-ион), образующийся при отрыве радикала CH=NH, третий — ион с массой 41, образующийся при отрыве ацетилена, и четвертый — ион с массой 40 — при отрыве HCN:



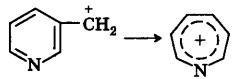
Диссоциативная ионизация индола приводит к образованию малого числа пиков. Ароматичность соединения проявляется в интенсивном пике молекулярного иона (максимальный). Следующий по интенсивности пик $(M—HCN)^+$ обусловлен энергетически выгодным процессом элиминирования циановодорода и имеет, по-видимому, структуру дегидротропилия. В масс-спектре имеется также пик, соответствующий ионам фенила (масса 77) и продуктам его последующего распада:



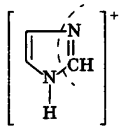
В масс-спектре пиридина имеется всего лишь два интенсивных пика: пик молекулярного иона и пик $(M—HCN)^+$, обусловленный потерей HCN:



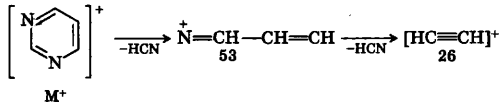
В том случае, когда в пиридиновом ядре имеется алкильный заместитель, вторым по интенсивности в масс-спектре становится пик иона азатропилиевой структуры, причем интенсивность этого пика зависит от положения заместителя и увеличивается в ряду 2-, 4-, 3-изомер:



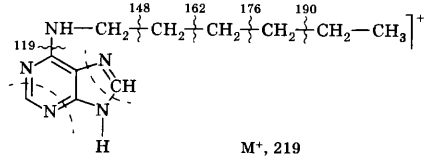
Максимальным пиком в масс-спектре имидазола является пик молекулярного иона (M^+), а наиболее интенсивным пиком осколочного иона — пик $(M—HCN)^+$ с массой 41:



Основные пики, образующиеся при распаде пиримидина при электронном ударе, соответствуют молекулярному иону (M^+) и ионам, образующимся при последовательных отрывах HCN:



Масс-спектры пурина и 6-аминопурина довольно просты, и самые интенсивные пики в них соответствуют двум последовательным отрывам HCN. В случае большего алкильного заместителя масс-спектр содержит пики, образующиеся при разрывах этой боковой цепи:



M^+, 219

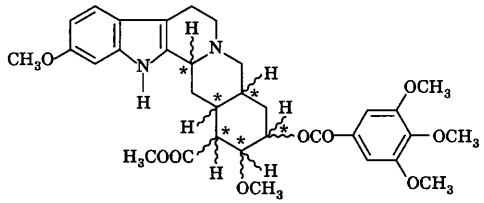
ГЛАВА 24

Алкалоиды и антибиотики

1. Алкалоиды

Понятие *алкалоиды* не является очень строгим. Принято называть алкалоидами азотсодержащие органические соединения гетероциклического строения, обладающие ярко выраженным физиологическим действием на организм человека и животных.

Большинство алкалоидов обладает очень сложным строением; так, ниже приведена формула резерпина — алкалоида раувольфии, одного из средств против гипертонической болезни. Строение его установлено Шлиттером, а стереонаправленный синтез осуществлен Вудвардом (1960). Резерпин содержит шесть асимметрических атомов углерода и соответственно может иметь 64 изомера, из которых фармакологическим действием обладает только один:



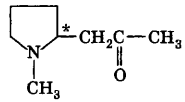
Лечебные и ядовитые свойства экстрактов многих растений были известны еще в глубокой древности. Строение первого алкалоида — кониина — было установлено в 1886 г., и после этого развитие химии алкалоидов пошло вперед гигантскими шагами.

Алкалоиды являются продуктами обмена веществ в растениях. Наиболее богаты алкалоидами двудольные растения, а среди них семейства маковых, сложноцветных, лютиковых, пасленовых и мареновых.

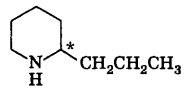
Выделение алкалоидов в чистом виде обычно является весьма трудной задачей. В настоящее время уже редко используют классические методы раскристаллизации, которые часто не приводят к успеху из-за сложности смеси алкалоидов, получаемой при первичной экстракции растительной массы. Как правило, для разделения смесей алкалоидов теперь широко применяют разные виды хроматографии, в том числе и ионообменную, противоточное распределение, препаративную газожидкостную хроматографию, жидкостную хроматографию высокого давления и другие методы современной аналитической органической химии.

Так как обычно в одной группе растений содержатся алкалоиды, близкие по структуре, то классификация алкалоидов проводится, как правило, по группе растений, в которых они имеются. Например, алкалоиды болиголова, алкалоиды арековой пальмы, алкалоиды пасленовых, алкалоиды кока, алкалоиды опия и т. д. В настоящее время выделено и охарактеризовано уже более 2000 алкалоидов. Ниже рассмотрены лишь некоторые алкалоиды с наиболее простым строением в порядке возрастающей сложности молекул.

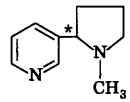
Гигрин. Это один из простейших алкалоидов, он выделен из листьев южноамериканского растения кока. Гигрин — производное пирролидина — гидрированного пиррола. В больших дозах он токсичен, в малых обладает стимулирующим действием общего типа:



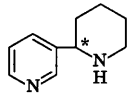
Кониин. Относящийся к классу пиперидина — гидрированного пиридина — кониин является основным алкалоидом болиголова и цикуты; он очень токсичен и поэтому не употребляется в качестве лечебного средства:



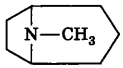
Никотин. Основной алкалоид табака — никотин, он содержится в листьях табака (до 8%). Очень токсичен, но применяется в качестве контактного инсектицида (см. гл. 26):



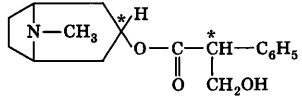
Анабазин. Основной алкалоид ежовника безлистного, произрастающего в Средней Азии. Как и никотин, сильно токсичен, но тоже применяется в качестве контактного инсектицида (см. гл. 26):



Атропин. Алкалоид беладонны, дурмана и белены. Несмотря на исключительно высокую токсичность, широко применяется в медицине, в частности в глазной практике, так как обладает способностью расширять зрачок. Атропин, как и ниже рассмотренный кокаин, является производным тропана:

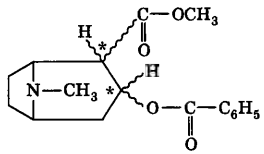


тропан

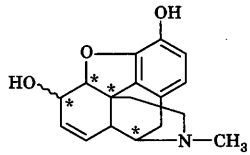


атропин

Кокаин. Один из основных алкалоидов кока — кокаин — был первым из открытых местнообезболивающих и наркотических средств. Противопоказания при его применении в медицине обусловливаются его способностью вызывать наркоманию из-за привыкания организма.

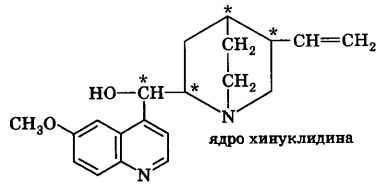


Морфин. Основной алкалоид опия — морфин — добывается из недозревших семян мака. Как и кокаин, является прекрасным анестетиком (обезболивающим препаратом), но также вызывает наркоманию.



Гидрохлорид диацетильного производного морфина — «героин» — наиболее широко применяемый наркотик.

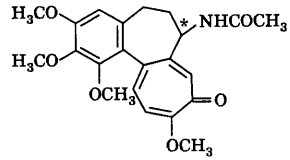
Хинин. Хинин был выделен из коры хинного дерева в 1820 г. В его состав входят ядра двух гетероциклов: хинолина и хинуклидина. До сих пор хинин является одним из лучших лекарственных средств против малярии:



ядро хинуклидина

ядро хинолина

Колхицин



выделен из безвременника. Он широко используется в селекции растений как сильнейший мутант, вызывающий полиплодие. Колхицин используется при лечении подагры, очень ядовит.

2. Антибиотики

Соединения, вырабатываемые микроорганизмами и обладающие способностью подавлять развитие других микроорганизмов, получили название *антибиотиков*[1].

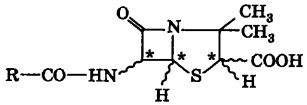
В настоящее время большое число антибиотиков широко применяется для лечения многих инфекционных и других заболеваний. Как правило, токсичность этих веществ для человека и теплокровных животных невелика, и во многих случаях антибиотики вытеснили многие ранее применявшиеся более токсичные лекарственные препараты.

[1] Более подробно этот раздел рассмотрен в кн.: *Ланчини Д., Паренти Ф.* Антибиотики. М., Мир, 1985.

В последние годы начало широко развиваться и производство так называемых *полусинтетических антибиотиков*. Работы были проведены с важнейшими группами антибиотиков: пенициллином, тетрациклином, стрептомицином и др. Из культуральной жидкости, вырабатываемой тем или иным штаммом микроорганизмов, выделяется каким-либо способом соединение, являющееся структурной основой этого антибиотика, а затем уже из него методами синтетической органической химии строится молекула, являющаяся близким аналогом антибиотика. Так, из культуральной жидкости плесневого грибка Penicillium выделена 6-аминопенициллиновая кислота, на основе которой получены полусинтетические пенициллины: ампициллин, метициллин, оксациллин, нафциллин, клоксациллин и др. Необходимость такого широкого набора антибиотиков обусловлена быстрым ростом штаммов бактерий, резистентных по отношению к давно применяемым антибиотикам (понятие резистентности см. гл. 26).

Строение большинства антибиотиков довольно сложно: в большинстве случаев они относятся к классам гидрированных гетероциклов, хотя встречаются и «углеводные» антибиотики, например стрептомицин. Мы рассмотрим только несколько отдельных важнейших антибиотиков.

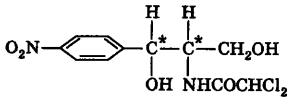
Пенициллины. Все пенициллины содержат гидрированное ядро тиазола, сочлененное с кольцом четырехчленного лактама:



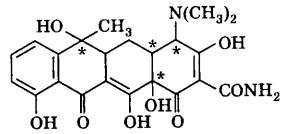
В зависимости от вида R пенициллины носят разные названия, хотя остальная часть молекулы и не изменяется. Например, если R — феноксиметил $C_6H_5—O—CH_2$, то препарат называется феноксиметилпенициллин.

Пенициллины применяются для лечения многих болезней самого различного происхождения как человека, так и животных.

Левомицетин (хлоромицетин). Этот антибиотик является производным фенилэтиламина. Он дает прекрасные результаты при лечении бруцеллеза и разных видов тифа, паратифов, дизентерии и многих других болезней:

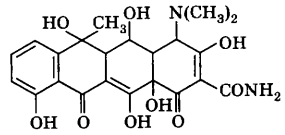


Тетрациклины. Все антибиотики этого класса (тетрациклин, ауреомицин, террамицин) имеют структуру четырех линейно сконденсированных шестичленных карбоциклов. Они обладают очень широким спектром антимикробного действия и удачно используются даже при вирусных заболеваниях:

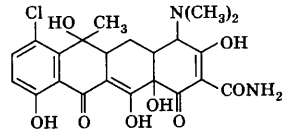


тетрациклин

Террамицин (5-окситетрациклин) и *биомицин* (ауреомицин, 7-хлортетрациклин) широко используются как микродобавки в корма нежвачных сельскохозяйственных животных и птицы:



террамицин



биомицин

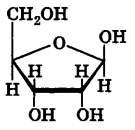
Антибиотики широко применяются в качестве консервантов молока, сыра, соков, пива, фруктов и овощей.

ГЛАВА **25**

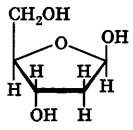
Нуклеиновые кислоты и коферменты

1. Нуклеопротеиды

Нуклеопротеиды — белки, являющиеся важнейшими составными элементами ядер живых клеток и вирусов. Связь белка, обладающего основными свойствами, с молекулой нуклеиновой кислоты (НК) в них осуществляется за счет солеобразных и водородных связей и легко разрушается путем простой солевой коагуляции белка. В результате такого процесса нуклеиновые кислоты могут быть выделены в свободном состоянии. Строение нуклеиновых кислот, выделенных впервые еще в 1868 г. Ф. Мишером, современником великого Менделя, в течение длительного периода времени оставалось неясным. Начиная с 30-х годов XX столетия все больше подтверждений находила гипотеза, что этот класс соединений каким-то образом связан с передачей наследственных свойств при размножении организмов. Интерес к нуклеопротеидам постоянно возрастал. К 40-м годам XX столетия работами группы А. Тодда было показано, что в основе молекулы нуклеиновой кислоты лежат длинные цепи пентоз: β-*D*-рибофуранозы и 2-дезокси-β-*D*-рибофуранозы:



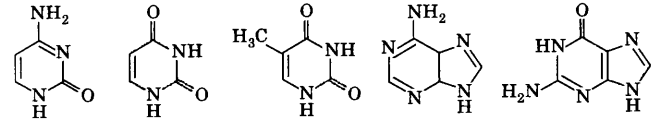
β-*D*-рибофураноза



2-дезокси-β-*D*-рибофураноза

и молекул фосфорной кислоты, соединенных посредством эфирных связей:

Входящие же в состав НК пуриновые (аденин и гуанин) и пиримидиновые основания (цитозин, урацил, тимин)



цитозин (Ц) урацил (У) тимин (Т) аденин (А) гуанин (Г)

соединены с остатками пентоз.

Эти наиболее общие представления о строении НК обычно обобщаются понятием «первичная структура НК» точно так же, как и в случае белковых молекул.

Важнейшую роль в выяснении строения нуклеиновых кислот сыграла реакция гидролиза. Гидролиз нуклеопротеида можно осуществить ступенчато по нижеприведенной схеме и в принципе он может быть остановлен на любой стадии:

$$\text{Нуклеопротид} \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{H}^+} \text{Нуклеиновая кислота (+ Белок)} \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{H}^+}$$

$$\longrightarrow \text{Нуклеотиды} \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{H}^+} \text{Нуклеозиды (+ } H_3PO_4) \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{H}^+}$$

$$\longrightarrow \text{Пурины (аденин, гуанин) + Пиримидины (цитозин, урацил,}$$

$$\text{тимин) + Пентозы (рибоза, дезоксирибоза)}$$

Нуклеиновые кислоты делятся на два больших класса:

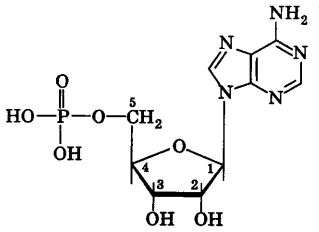
1) *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (ДНК), которые при полном гидролизе дают аденин, гуанин, цитозин, тимин, дезоксирибозу и фосфорную кислоту;

2) *рибонуклеиновые кислоты* (РНК), гидролизующиеся до аденина, гуанина, цитозина, урацила, рибозы и фосфорной

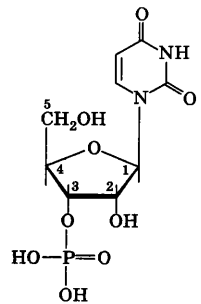
кислоты. Следовательно, ДНК отличается от РНК тем, что в состав ее молекул входит другая пентоза (дезоксирибоза вместо рибозы) и другое пиримидиновое основание (тимин вместо урацила).

2. Нуклеотиды

Если гидролиз НК проводить в более мягких условиях, то можно остановить его на стадии образования нуклеотидов, представляющих собой соединения, образованные молекулой пентозы, гетероциклическим основанием и молекулой фосфорной кислоты за счет эфирной связи по атому углерода C_3 или C_5 пентозы, например нуклеотиды РНК:



аденилова кислота или
5-аденозилмонофосфат (АМФ)



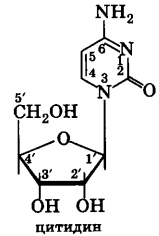
уридиловая кислота или
3-уридилмонофосфат

Два других нуклеотида РНК называются соответственно цитидиловой и гуаниловой кислотами.

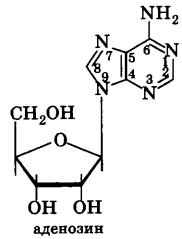
Все четыре нуклеотида ДНК — аденозин-, гуанозин-, тимидин- и цитидиндезоксирибозофосфорные кислоты — также могут быть выделены при мягком гидролизе любой ДНК.

3. Нуклеозиды

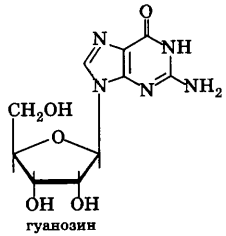
При исследовании строения продуктов более жесткого, но неполного гидролиза НК были выделены фрагменты, в которых рибоза или дезоксирибоза соединены атомом C_1 с первым атомом азота пиримидинового или с девятым атомом азота пуринового кольца. Из РНК, таким образом, можно выделить четыре следующих нуклеозида:



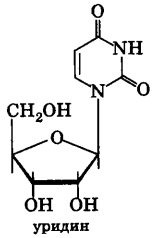
цитидин



аденозин



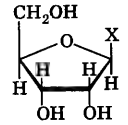
гуанозин



уридин

Эти соединения представляют собой азотсодержащие N-гликозиды.

Аналогично из ДНК выделяются дезоксирибонуклеозиды, содержащие остаток 2-дезоксирибозы и одно из нижеперечисленных оснований



(здесь X — это аденин, гуанин, цитозин, тимин).

4. Строение нуклеиновых кислот

Вторичная структура НК была установлена окончательно в 1953 г. Правда, несколько ранее Чаргафф нашел одну закономерность, сыгравшую впоследствии важную роль в установлении вторичных структур цепей НК. Он обнаружил, что для любой ДНК соотношение аденин : тимин и гуанин : цитозин

равно 1. В 1951 г. М. Уилкинс выполнила рентгеноструктурный анализ молекулы ДНК, который, однако, ей не удалось полностью расшифровать. В 1953 г. Д. Уотсон и Ф. Крик на основании работ Уилкинс, Чаргаффа, Тодда и Полинга расшифровали вторичную структуру молекулы ДНК, за что были отмечены вместе с Уилкинс в 1962 г. Нобелевской премией.

Итак, первичная структура молекулы ДНК представляет собой линейную цепь нуклеозидов, связанных молекулами фосфорной кислоты в положениях 3 и 5 остатков пентозы, т. е. представляет собой полинуклеотид, молекулярная масса которого колеблется от 200 000 до 20 000 000. На рис. 91 представлена повторяющаяся структурная единица молекулы ДНК, содержащая четыре нуклеотидных звена.

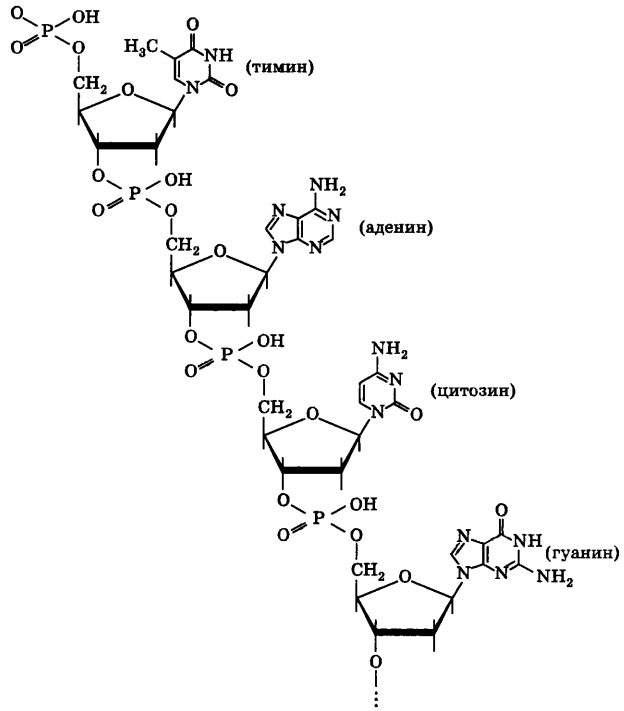
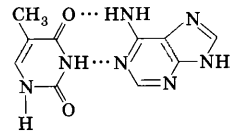
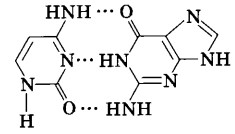


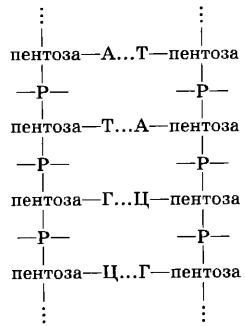
Рис. 91. Структурная единица молекулы ДНК

Вторичная структура молекулы ДНК, по Уотсону и Крику, представляет собой α-спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обеих цепей оси (рис. 92). Эти цепи связаны водородными связями между молекулами пиримидиновых и пуриновых оснований. Причем было установлено, что такого рода прочные связи образуются лишь между специфическими парами: аденин — тимин, гуанин — цитозин:


тимин аденин


цитозин гуанин

Таким образом, получило свое объяснение и *правило Чаргаффа*, так как, согласно этой концепции вторичной структуры, соотношение А/Т = Ц/Г = 1:



фрагмент цепи молекулы ДНК

Молекулы НК упакованы довольно плотно, часть их существует в виде кольцевых двунитчатых молекул типа катенанов[1].

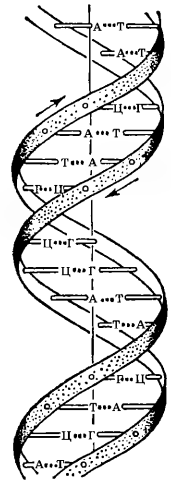


Рис. 92. Схематическое изображение двойной спирали ДНК

[1] См.: *Шилл Г.* Катенаны, ротаксаны и узлы. М., Мир, 1973.

5. Биологическое значение нуклеиновых кислот

К настоящему времени основные механизмы синтеза белка в организме уже не являются белым пятном молекулярной биологии. ДНК и РНК, которые (по крайней мере, одна из них) входят в состав любого живого организма, играют в этих процессах решающую роль. ДНК содержит информацию наследственности. Отдельные участки длинной цепи ДНК содержат азотистые основания в определенной последовательности. Эти участки и являются носителями определенных наследственных признаков. В длинной цепи ДНК возможно очень большое число вариантов сочетания различных азотистых оснований, и поэтому одна молекула ДНК может нести громадное количество самой разнообразной информации. Эти отдельные участки цепи ДНК, собственно, и являются «генами», ответственными за тот или иной наследственный признак.

В клетке существует также три вида РНК:

1) информационные (матричные) РНК (и-РНК), несущие информацию о том, какой именно белок должен синтезироваться в конкретной клетке;

2) рибосомальные РНК (р-РНК), осуществляющие в рибосомах синтез белка;

3) транспортные РНК (т-РНК), осуществляющие перенос отдельных аминокислот в рибосомы для использования их в синтезе белка (их около 20, по числу имеющихся в организме аминокислот).

Выяснение детальной роли ДНК и всех трех типов РНК является задачей биохимии. Мы же коротко остановимся на том, каким образом происходит воспроизведение (репликация) молекул ДНК или похожий процесс «считывания» информации с молекулы ДНК молекулой и-РНК в развивающейся клетке. В простейшем случае в развивающемся зародыше имеется всего одна молекула ДНК, и информация, заключающаяся в ней, определяет весь дальнейший ход развития организма.

В самых общих чертах репликация молекулы ДНК происходит следующим образом. Двойная цепь ДНК под действием ферментов деспирализуется. На деспирализованном участке строятся новые цепи молекул ДНК, последовательность азотистых оснований которых точно соответствует последовательности оснований в цепи исходной ДНК (комплементарность), но в обратном порядке. ДНК как бы играет роль матрицы, с которой печатаются тождественные отпечатки. По окончании процесса деспирализации получаются уже две абсолютно тождественные исходной и друг другу молекулы ДНК. Аналогично на деспирализующейся молекуле ДНК происходит репликация молекул и-РНК, последовательность нуклеотидов в которой определяет всю информацию о синтезе белков в организме (рис. 93).

Генетическим кодом в и-РНК называется соответствие определенной последовательности нуклеотидов различным аминокислотам.

Общие свойства генетического кода в и-РНК к настоящему времени уже расшифрованы: он является троичным, вырожденным и неперекрывающимся.

Понятие *троичный* означает, что число оснований, кодирующих одну аминокислоту, равно трем. Эти тройки — *кодоны* — известны для всех 20 аминокислот. Например, кодон — ууу (урацил — урацил — урацил) — соответствует фенилаланину, ГГУ (гуанин — гуанин — урацил) — глицину, ЦЦЦ (цитозин — цитозин — цитозин) — пролину и т. д.

Понятие *вырожденный* означает, что одна и та же аминокислота может кодироваться несколькими сочетаниями нуклеотидов по три. Например, лейцин может кодироваться четырьмя кодонами — УУА, УУГ, ЦУУ, ЦУА.

Понятие *неперекрывающийся* означает, что в линейной цепи последова-

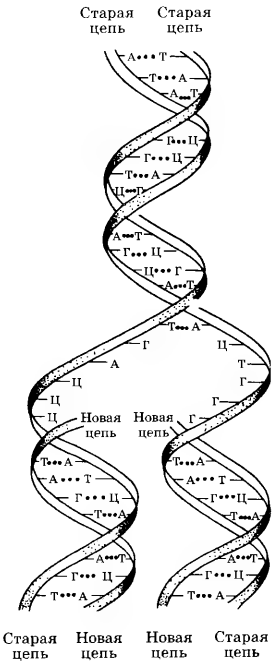


Рис. 93. Возможный механизм репликации ДНК

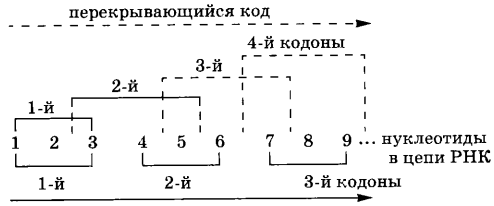


Рис. 94. Схема неперекрывающегося кода

тельных нуклеотидов каждый из них участвует в кодировании лишь одной аминокислоты. Система же в целом имеет закодированное начало отсчета, т. е. в ряду последовательности нуклеотидов кодоны непосредственно следуют один за другим (рис. 94, нижняя часть схемы).

Как же в самых общих чертах происходит синтез белка в клетке? Предположим, что на молекуле ДНК синтезирована молекула комплементарной информационной РНК, т. е. ее кодоны точно соответствуют

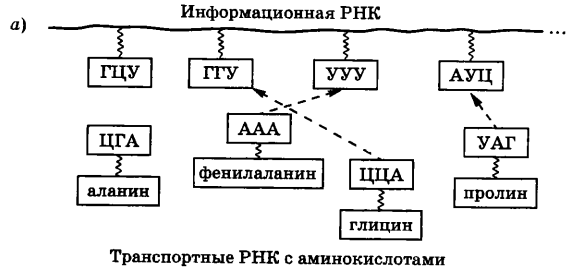


Рис. 95. Схема синтеза белка в клетке

кодонам исходной ДНК. Далее в рибосоме, где находятся все виды РНК, происходит следующий процесс. Транспортные РНК подносят к рибосомам молекулы аминокислот (каждая свою, рис. 95, *а*), которые располагаются в последовательности, определяемой последовательностью кодонов в информационной РНК. Рибосомальные РНК осуществляют образование амидной связи между молекулами аминокислот (рис. 95, *б*), а освободившиеся транспортные РНК отправляются за новыми аминокислотами (рис. 95, *в*). Кодоны информационной РНК точно соответствуют антикодонам транспортной РНК (они подходят друг к другу, как ключ к замку), и ошибки (мутации) очень редки. Большая заслуга в доказательстве строения транспортных РНК и механизма их действия принадлежит А. А. Баеву, получившему в 1968 г. за разработку этой проблемы Государственную премию.

Последние десятилетия ознаменовались новыми успехами молекулярной биологии. В 1968 г. А. Корнбергу удалось впервые синтетически получить копию ДНК бактериофага. Правда, следует отметить, что в качестве матрицы для синтеза была использована уже готовая молекула ДНК.

В 1989 г. С. Альтману и Т. Цеху из США была вручена Нобелевская премия за открытие ферментативных свойств РНК. Это был первый случай, когда ферментными (см. дальше) свойствами обладала небелковая система с относительно короткой цепью полинуклеотидов.

Вместе с отмирающими животными и растительными организмами пуриновые и пиримидиновые основания ДНК в больших количествах попадают в почву и принимают активное участие в образовании гумуса.

6. Генная инженерия

В 50—60-х годах XX столетия все, что написано в этой главе, казалось абсолютно понятным и незыблемым. И проблемы репликации (воспроизведения), и проблемы транскрипции (считывания информации) вроде бы не вызывали никаких сомнений, и пора было переходить на практическое применение полученных фундаментальных результатов. Однако прогресс застопорился. Не было реальных методов точного «разрезания» длинных молекул ДНК на куски, в которых можно было бы попытаться определить реальную последовательность нуклеотидов. Без этого генетический код оставался просто красивой картинкой.

Новый рывок в молекулярной биологии был связан с открытием в 1970 г. ревертазы — фермента, реализующего синтез ДНК по РНКовой матрице. Впоследствии это оказалось крайне

важным для развития практической генной инженерии[1], кроме того, это открытие имело и большой психологический эффект, так как показало, что основы молекулярной биологии не так уж и незыблемы. И новые открытия начали следовать одно за другим.

Главным было открытие Г. Теминым (США) рестриказ — ферментов, разрезающих ДНК на куски. Эти ферменты колоссально расширили возможности влияния на генетические процессы, и возникла прикладная ветвь молекулярной биологии — генная инженерия.

После выделения рестриказ из разных форм бактерий исследователи получили возможность разрезать ДНК на какие угодно куски (каждая рестриказа гидролизует «свои» связи в молекуле ДНК), а затем с помощью других ферментов — *лигаз* сшивать куски в каком угодно порядке, и все это в «пробирке». Конечно, это еще не было решением проблемы — так можно было создать только химерную молекулу ДНК, но ведь нужно было, чтобы она была биологически активной, могла размножаться в живой клетке да еще и менять ее генетические свойства.

Дальнейший успех генной инженерии был связан с обнаружением плазмидов. В 1952 г. Дж. Ледерберг нашел, что в кишечной палочке, кроме основной ДНК, которая не переходит из одной клетки в другую, имеются еще маленькие молекулы ДНК — плазмиды, которыми бактериальные клетки охотно обмениваются. В 1959 г. в Японии обнаружили, что плазмиды содержат гены устойчивости к разным антибиотикам и именно они ответственны за быстрое привыкание бактерий к внешним «ядам».

Плазмида, как сторожевой пес, защищает клетку бактерий от враждебного окружения. Например, если в среде появился пенициллин, плазмида тут же начинает вырабатывать фермент пенициллазу, разрушающий пенициллин и позволяющий клетке выжить. Плазмиды размножаются и передаются от одних клеток к другим.

В связи с простотой строения оказалось легко выделять плазмиды из клеток, вставлять в них с помощью рестриказ и лигаз другие «куски» ДНК и снова переносить в клетки. Эта процедура получила название *клонирования* и позволила перейти к главной цели генной инженерии — получить в клетках одного вида белки на базе генов другого вида. Первым крупным успехом генной инженерии был синтез соматостатина — гормона роста в клетках кишечной палочки с измененным геном. Выход соматостатина составлял 10 000 молекул на одну клетку. Из 100 г биомассы кишечной палочки выделяли 5 мг соматостатина — такое же количество выделяют из 100 г овечьих мозгов.

В мире 60 млн больных диабетом, из которых ~ 30 млн постоянно нужны инъекции инсулина — гормона, регулирующего содержание сахара в крови. Инсулин свиней и крупного рогатого скота не может удовлетворить общую потребность в инсулине. К 1986 г. синтез инсулина методом генной инженерии снял проблему нехватки инсулина во всем мире. К настоящему времени методом генной инженерии получают интерфероны, иммуногенные препараты, вакцины и многие другие биологически ценные вещества.

[1] См. кн.: *Сассон А.* Биотехнология: свершения и надежды. М., Мир, 1987.

7. Ферменты, коферменты и кофакторы[1]

Жизнь при всем ее многообразии характеризуется довольно однотипными химическими изменениями, скоординированными во времени и пространстве, в результате которых пища превращается в энергию и структурные материалы, необходимые организму для роста и воспроизведения; при этом токсичные отходы и шлаки удаляются. Многие из этих химических изменений невероятно сложны с точки зрения органической химии и не могут быть сегодня воспроизведены в лабораториях даже с помощью всего имеющегося мощного арсенала разнообразных средств. Вдобавок к этому следует сказать, что в живых организмах все эти реакции реализуются в очень мягких условиях (около 37 °С и при pH, близких к нейтральному). Такого рода процессы нельзя себе представить без участия катализаторов, причем на несколько порядков более мощных, чем используемые сегодня химиками-органиками в нормальных каталитических процессах.

Такими катализаторами, создаваемыми живыми системами, являются ферменты (энзимы). К настоящему времени

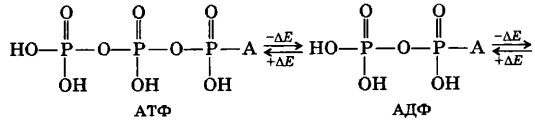
[1] Более подробно с этим разделом можно ознакомиться в кн.: *Малер Г., Кордес Ю.* Основы биологической химии. М., Мир, 1970; *Овчинников Ю. А.* Биоорганическая химия. М., Просвещение, 1987.

идентифицировано более 1000 ферментов, и этот список быстро пополняется. Существует строгая система классификации ферментов (она обычно приводится в курсах биохимии), но ферменты имеют и тривиальные названия. Они составляются путем прибавления окончания *-аза* к слову (или его части), обозначающему вещество, на которое данный фермент действует. Исключение составляют пищеварительные ферменты, для которых укоренились названия, оканчивающиеся на *-ин*, — пепсин, трипсин, папаин и т. п.

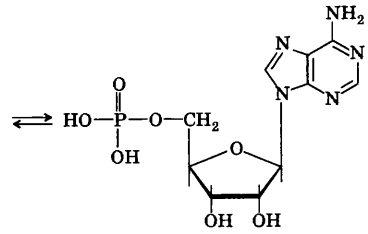
Вещество, на которое действует фермент, называется *субстратом*. Так, фермент, гидролизующий жиры или липиды, называется *липазой*, действующий на обычный сахар — *сахаразой* и т. д. Однако на каждый субстрат могут действовать, и по-разному, несколько ферментов. Так, молочная кислота ферментативно может превращаться в пировиноградную (это процесс, в результате которого молочная кислота теряет два атома водорода), поэтому фермент называется *лактатдегидрогеназой*. Другой фермент окисляет молочную кислоту с образованием уксусной кислоты, CO_2 и H_2O_2; этот фермент называется *лактатоксидазой*. Ферментативные процессы сегодня очень широко применяются в биотехнологии, медицине, фармакологии, ботанике, земледелии, генетике, микробиологии. Некоторые производства: виноделие, пивоварение, по существу, являются отраслями промышленной энзимологии. Итак, катализ биохимических реакций, протекающих в живых организмах, осуществляется ферментами. Ферменты могут иметь и чисто белковую структуру (рибонуклеаза, уреаза; пищеварительные ферменты: трипсин, пепсин, папаин и др.). Однако в большинстве случаев они являются протеидами, т. е. состоят из белковой части — апофермента (обычно не обладающего ферментативной активностью) и небелковой группы неорганической или органической природы. Если такого рода группа, называемая *кофактором*, связана с апоферментом непрочно, так, например, ее можно отделить диализом и она в ходе катализа мигрирует от одного апофермента к другому, то она называется *коферментом*. Прочно связанный с апоферментом кофактор называется *простетической группой*. В роли неорганических кофакторов, как правило, выступают ионы металлов: Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, NH_4^+ и др. Одни коферменты способствуют переносу электронов, атомов водорода, химических группировок. Другие, подобно АТФ, обеспечивают биохимические процессы энергией. Некоторые коферменты

относятся к группе витаминов, т. е. не могут синтезироваться в животном организме и должны поступать вместе с пищей.

Так, аденозинмонофосфат (АМФ), поглощая энергию, образующуюся при окислении углеводов, может присоединять еще один или два остатка фосфорной кислоты, образуя при этом аденозиндифосфат (АДФ) и аденозинтрифосфат (АТФ):

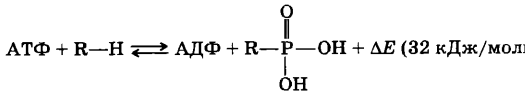


АТФ АДФ



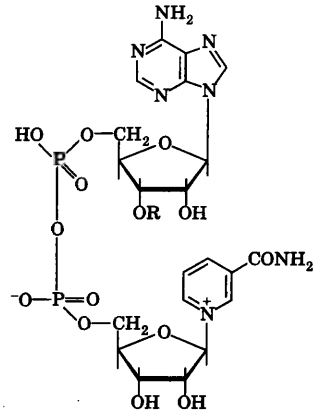
АМФ

АДФ и особенно АТФ содержат богатые энергией фосфатные связи. Поэтому при переносе остатка фосфорной кислоты молекулой АТФ на какой-то биологический акцептор (R—H) выделяется значительное количество энергии (трансфосфолирование), происходящее под действием киназ:

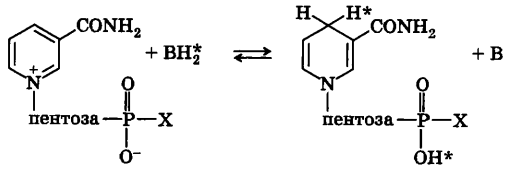


Подавляющее число реакций, протекающих в живых организмах с потреблением энергии, получают ее за счет расщепления АТФ: это главным образом активация кислот, аминокислот, желчных и неорганических кислот. Свободную энергию, накопленную АТФ, организм может использовать не только в биохимических синтезах, но и, например, в качестве механической энергии мышц, электрической энергии специальных органов (электрический угорь) или лучистой энергии (излучающий орган светлячков).

Многие окислительно-восстановительные реакции в живых организмах осуществляются с участием кофакторов, содержащих амид никотиновой кислоты. Молекула никотинамидадениндинуклеотида (НАД) представляет собой внутреннюю соль состава (R=H):



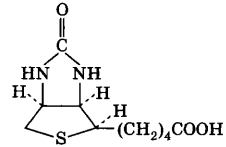
Перенос водорода от биологического донора водорода (BH_2) к НАД осуществляется согласно следующей схеме:



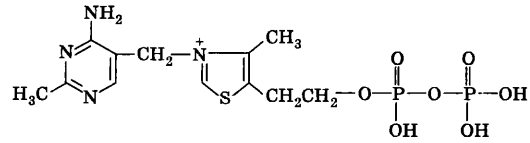
Близким по типу действия кофактором является НАДФ (на схеме выше $R=PO_3H_2$).

С участием НАД происходит окисление спиртов в альдегиды, например ретинола в ретиналь. Восстановленный НАД · H запасает энергию и гидридный водород, выделенные, например, при окислении спирта, и сможет расходовать их в других биохимических процессах, требующих затраты энергии, например, при восстановительном аминировании кетокислот в аминокислоты. При этом НАД регенерируется.

Ниже приведены еще несколько простейших коферментов и кофакторов. Кофактором ферментов в ряде обратимых реакций карбоксилирования является биотин:

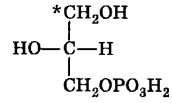


Он играет важную роль в обмене углеводов, липидов, белков, НК. В качестве простетических групп ферментов декарбоксилирования выступает тиаминпирофосфат:

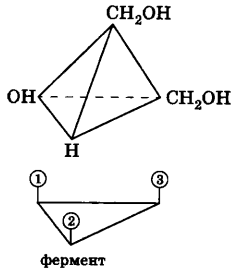


Механизм действия ферментов до конца не раскрыт. Наиболее общим представлением является система «замок — ключ» (фермент — субстрат), выдвинутая Э. Фишером в 1894 г. и развитая Дж. Холдейном в 1930 г. Согласно этой теории, молекула субстрата точно соответствует по своей форме некоторому участку на молекуле фермента. Причем при связывании субстрата с ферментом его связи, подлежащие изменению, несколько растягиваются, что облегчает их последующий разрыв. Многие ферменты строго специфичны: уреаза — катализирует только гидролиз мочевины; аргиназа — гидролизует только *L*-аргинин до *L*-орнитина и мочевины.

Специфичность ферментов так высока, что они различают идентичные группы даже в прохиральных молекулах. Так, фермент глицерокиназа переносит фосфатную группу с АТФ на глицерин, образуя хиральный α-глицерофосфат



Так вот, если в прохиральном глицерине верхнюю группу (в приведенной формуле Фишера) пометить (*C, например, ^{14}C или ^{13}C), то в реакции принимает участие всегда нижняя группа. Изобразив пространственную структуру глицерина и фрагмент участка фермента, в котором точка 3 соответствует прикреплению группы CH_2OH, точка 2 — группы H и точка 1 — группы OH, мы видим, что существует только один-единственный способ связывания, и следовательно, реакционноспособной является всегда одна и та же группа — CH_2OH (в данной формуле нижняя):



ГЛАВА **26**

Биологически активные органические соединения и сельское хозяйство

1. Природа и человек

Проблема защиты растений[1] и животных от вредителей возникла уже в те далекие времена, когда человек только начинал активно вмешиваться в первобытное растительное сообщество. Сегодня известно около 70 000 различных видов только насекомых, которые наносят вред человеку, домашним животным, растениям и материалам. Меры химического воздействия на вредителей являются одними из самых действенных и весьма широко используются почти во всех развитых странах. В последние годы во всем мире использовалось свыше 1000 химических соединений (пестицидов) в целях защиты животных и растений от вредителей. В 1995 г. в среднем в мире на 1 га обрабатываемой земли наносилось 450 г пестицидов. Мировые затраты на их производство превышали 14 млрд долларов; эта цифра уже близка к затратам на мировое производство удобрений.

Производство пестицидов сегодня — это громадная исследовательская деятельность и многотоннажное промышленное производство. Каждый год в мире появляется около 50 новых пестицидов. Из 10 тыс. новых испытываемых веществ в среднем только одно оказывается годным к практическому использованию, а высокоселективным является только одно на 70 тыс. исследуемых веществ. Однако уже в первый год применения пестицида экономический эффект превышает затраты в среднем в 6 раз. К сожалению, в области разработки новых пестицидов Россия не находится на уровне развитых стран.

[1] См.: *Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н.* Химические средства защиты растений. М., Химия, 1980.

Несмотря на эти меры защиты, потери от вредителей сельскохозяйственных культур в мире и сегодня достигают 20% от общего урожая.

Такое крупномасштабное применение сильно действующих веществ должно жестко контролироваться в связи с остро стоящей проблемой защиты окружающей среды.

С развитием человеческого общества его активное воздействие на природу все возрастало, и к настоящему времени проблема нарушения биологического равновесия стала весьма серьезной. Все развитые страны пришли к заключению, что состояние окружающей среды быстро ухудшается. Это выражается в загрязнении рек, почвы и атмосферы, и следствием этого является общее снижение «качества» жизни. Разумеется, эта проблема связана не только с узким вопросом защиты растений. В мире около 1 млрд т удобрений вносится ежегодно на поля. Однако значительная часть их смывается дождями и попадает в реки. Это вызывает колоссальный рост зоопланктона, который понижает содержание кислорода в воде, что приводит к гибели рыбы.

Несмотря на все очистные мероприятия, химические заводы продолжают сбрасывать сотни миллионов тонн вредных отходов в реки. В некоторых странах уже сейчас не хватает чистой пресной воды. Чтобы очистить водоемы США до уровня, предельно допустимого по санитарным нормам, нужно 20 лет и 100 миллионов долларов в год.

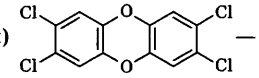
Синтетические моющие средства в последние годы заметно вытеснили мыла на основе природных жиров. Однако расы бактерий, использующие в качестве пищи природные жирные кислоты с четным числом углеродных атомов, не перерабатывают имеющиеся в синтетических моющих средствах углеродные цепи с нечетным числом углеродных атомов. Следовательно, значительная часть миллионов тонн используемых моющих средств накапливается в реках и в прибрежных полосах морей.

В мировой океан попадает ежегодно $2 \cdot 10^6$ т нефти только за счет аварий и промывки танкеров. За последние 100 лет жизнь в океане сократилась на 40% (особенно это касается Средиземного моря).

Только за счет работы тепловых электростанций в атмосферу Земли выбрасывается 250 млн т золы и 60 млн т SO_2; 200 млн т CO и 20 млн т NO в год выбрасывают в атмосферу автомобили.

Применявшийся с 1940 по 1975 г. ДДТ — один из самых эффективных и дешевых инсектицидов разрушается в природе очень медленно и, как и продукты его метаболизма, накапливается в живых организмах в весьма заметных количествах.

В настоящее время стремятся избежать применения любых содержащих «хлорароматику» пестицидов.

После аварии на химкомбинате в г. Севезо, Италия (1976) и гибели многих тысяч людей от 2,3,7,8-тетрахлорбензодиоксина (диоксин)  — одного из самых сильных синтетических ядов (LD_{50} $5 \cdot 10^{-5}$ г/кг) выяснилось, что диоксин в естественных условиях может образовываться из любых хлорароматических соединений под действием УФ-облучения, высоких температур и т. п.

До сих пор практически не решена проблема уничтожения радиоактивных отходов.

Эти примеры загрязнения окружающей среды (а в России эта проблема стоит особенно остро) свидетельствуют о том, что проблема биологического равновесия становится одной из центральных проблем, волнующих сегодня человечество. Поэтому, разрабатывая вопросы химической защиты растений и животных, мы не должны забывать и об этой стороне дела. Нанести вред природе легко, а исправить положение подчас не только трудно, но и невозможно. Конечно, невозможно сразу запретить применение всех пестицидов, так как это означало бы потерю до 40% урожая, однако будущее, по-видимому, принадлежит все-таки более специфическим методам борьбы с вредителями, например методам биологического воздействия.

2. Классификация пестицидов

Пестицидами называются химические средства защиты растений и животных от вредителей, болезней и сорняков. Наиболее широко применяются в сельском хозяйстве следующие группы пестицидов.

I. *Инсектициды* — химические средства уничтожения насекомых — вредителей растений, продуктов и материалов, а также насекомых — паразитов и переносчиков заболеваний.

II. *Гербициды* — химические средства борьбы с сорняками.

III. *Фунгициды* — средства для борьбы с грибковыми заболеваниями и болезнями растений.

IV. *Регуляторы роста растений.* Кроме *стимуляторов* — веществ, непосредственно стимулирующих рост семян и растений, к этой группе примыкают вещества, оказывающие то или иное полезное действие: *дефолианты*, вызывающие опадание листьев, *десиканты* — средства для удаления лишних цветов и завязей, *ретарданты* — вещества, увеличивающие прочность стебля.

V. *Репелленты* — вещества, защищающие животных, людей, растения и помещения от нападения насекомых путем их отпугивания.

VI. *Аттрактанты* — вещества, привлекающие насекомых.

VII. *Хемостерилизаторы* — вещества, уменьшающие или уничтожающие способность вредных организмов к размножению.

В кратком обзоре этой проблемы мы сможем остановиться лишь на небольшом числе наиболее активных и перспективных органических соединений и на общих тенденциях в поисках новых и применении уже известных пестицидов. Пестициды должны удовлетворять следующим требованиям.

1. При высокой токсичности для конкретных вредителей пестицид должен быть мало токсичен (LD_{50}[1] > 1000 мг/кг) для человека, домашних животных, а также полезных растений, насекомых и микроорганизмов.

2. Стойкость препарата в природных условиях не должна быть высокой (до 6 месяцев). В идеале ко времени уборки урожая препарат должен разлагаться под влиянием природных воздействий.

3. Особое внимание следует уделять возможному действию пестицидов на генетический аппарат человека, животных, полезных насекомых и растений и их потенциальной канцерогенности.

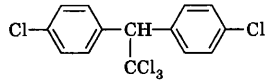
3. Инсектициды

Как правило, инсектициды подразделяются на группы по способу их действия на насекомых. Если инсектицид проявляет токсическое действие лишь при попадании в кишечник вре-

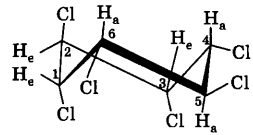
[1] LD_{50} — доза вещества в миллиграммах на 1 кг «живой» массы, вызывающая смерть 50% подопытных животных.

дителя, он относится к группе *кишечных инсектицидов.* Инсектициды, убивающие насекомых при попадании на наружные покровы, относятся к самой многочисленной группе *контактных инсектицидов.* В связи с тем что существует ряд вредителей с ротовым аппаратом сосущего типа, имеющих непроницаемые внешние оболочки, были предприняты поиски инсектицидов, проникающих в растение через листья или корни и делающих растение токсичным для насекомых, — эта группа инсектицидов получила название *системных инсектицидов.*

Контактные инсектициды. В группе синтетических контактных инсектицидов по значимости и широте применения до 70-х годов XX столетия выделялись полигалогенопроизводные, из которых 4,4-дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и гексахлорциклогексан (ГХЦГ, гексахлоран) были наиболее широко применяемыми препаратами:



ДДТ



γ-изомер гексахлорана

За открытие действия ДДТ на насекомых П. Мюллер в 1948 г. получил Нобелевскую премию. Оба препарата были доступны и дешевы. ДДТ получали конденсацией хлорбензола с хлоралем под действием концентрированной серной кислоты, а гексахлоран — при фотохимическом хлорировании бензола.

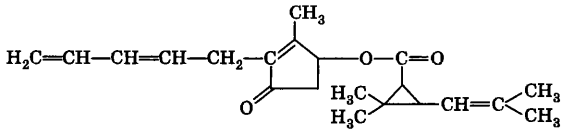
Однако большинство полихлоропроизводных — очень устойчивые соединения, крайне медленно разлагающиеся в природных условиях и накапливающиеся в живых организмах. В связи с этим применение ДДТ запрещено в России и в большинстве развитых стран. По-видимому, и другие еще используемые полигалогенопроизводные также будут запрещены к применению в ближайшие годы.

Серьезной проблемой при применении инсектицидов стало привыкание (резистентность) насекомых к действию препарата. Так, за прошедшие с начала применения ДДТ 40 лет появились популяции полностью устойчивых к нему насекомых. Частичное решение проблемы дает комплексное применение препаратов, но все равно после использования большинства пестицидов в течение десятка лет их действие очень сильно ослабевает (часто более чем в 100 раз). Эта проблема еще более

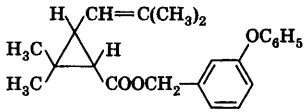
остро, чем в сельском хозяйстве, стоит и в медицине, где чрезвычайно быстрая смена поколений у бактерий приводит уже через несколько лет к появлению рас, устойчивых к действию тех или иных препаратов.

Среди группы контактных инсектицидов особый интерес представляют *пиретрины* — действующее начало *пиретрума* — природного инсектицида, добываемого из некоторых видов ромашки.

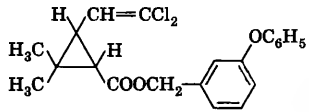
Пиретрины — единственная группа инсектицидов, в которой не замечено никакой резистентности, несмотря на фактическое применение их с 1830 г. Кроме того, пиретрины практически не токсичны для теплокровных животных. К сожалению, они мало устойчивы при хранении. Химия пиретринов была детально исследована Ружичкой и Штаудингером. Наиболее токсичным для насекомых оказался эфир циклического кетоспирта — пиретролона и кислоты циклопропанового ряда (хризантемовой):



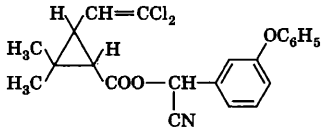
С 80-х годов XX столетия начался выпуск и синтетических пиретроидов. Наиболее устойчивыми при хранении и к действию солнечного излучения, обладающими к тому же высокой (близкой к природной) активностью оказались фенотрин, перметрин и гиперметрин:



фенотрин



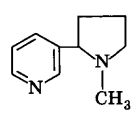
перметрин



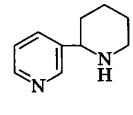
гиперметрин

Метаболизм всех пиретроидов начинается со стадии гидролиза сложноэфирной связи. Продукты гидролиза пестицидной активностью не обладают. Серьезным недостатком пиретроидов остается их довольно высокая стоимость.

Ряд природных алкалоидов, в частности никотин и анабазин, несмотря на высокую контактную инсектицидную активность, не находят широкого применения из-за очень высокой токсичности для теплокровных:

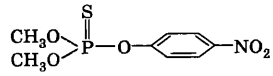


никотин

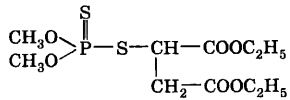


анабазин

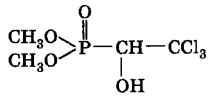
К важнейшим контактным инсектицидам относятся и многочисленные органические производные фосфора: производные фосфорной, тио- и дитиофосфорной, фосфоновой кислот. Все соединения этого класса являются фосфорилирующими агентами и фосфорилируют ферменты вредителя (ацетилхолинэстеразу), нарушая его жизненные функции. Их общий недостаток — токсичность для теплокровных, хотя для отдельных представителей она и не очень высока. Замена в группировке фосфорной кислоты атомов кислорода на серу, как правило, несколько снижает токсичность, не уменьшая инсектицидную активность. Все многочисленные производные этого класса довольно быстро дезактивируются в природе вследствие гидролитических процессов и процессов окисления. Процессы метаболизма также идут довольно быстро. Ниже приведены некоторые широко применяемые фосфорорганические инсектициды — эфиры тио-, дитиофосфорной, фосфорной и фосфоновой кислот:



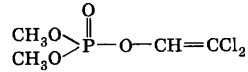
метафос (LD_{50} = 20 мг/кг)



карбофос (LD_{50} = 1200 мг/кг)

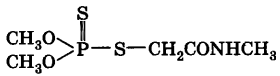


хлорофос (LD_{50} = 650 мг/кг)

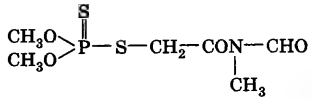


дихлофос (LD_{50} = 65 мг/кг)

Системные инсектициды. Широкое применение системных инсектицидов несколько сдерживается их токсичностью для теплокровных и не всегда достаточно быстро протекающим метаболизмом до нетоксичных продуктов. Наиболее часто используются эфиры и амиды дитиофосфорной кислоты, например:



фосфамид (LD_{50} = 230 мг/кг)

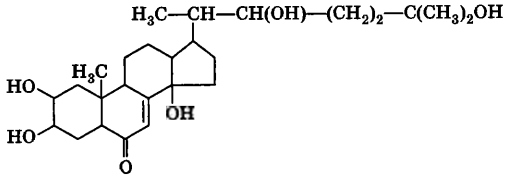


антио (LD_{50} = 350 мг/кг)

Длительность процесса метаболизма фосфамида в растениях обычно не превышает трех недель и заключается в последовательном гидролизе эфирных и тиоэфирных групп.

Весьма интересные работы выполнены Карлсоном, которому удалось из растительного сырья выделить так называемые инсектицидные гормоны стероидной природы, например экдизон.

Первичные испытания показали их малую токсичность для теплокровных животных и отсутствие резистентности к ним у насекомых:



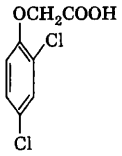
экдизон

4. Гербициды

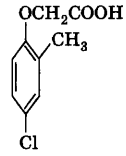
Гербициды делятся на две большие группы: гербициды сплошного действия, уничтожающие все виды растений, и гербициды избирательного действия, уничтожающие растения определенных видов. Вещества в каждой из групп подразделяются в свою очередь на контактные, действующие при контакте с наземными частями растений, и системные, попадающие внутрь растения при контакте или с почвенным раствором.

Число применяемых гербицидов чрезвычайно велико, и мы остановимся лишь на трех основных и наиболее перспективных группах «избирательных» гербицидов: группа арилоксиуксусных кислот, группа триазина и группа замещенных мочевин.

Арилоксикарбоновые кислоты. Замещенные арилоксикарбоновые кислоты долгое время использовались как системные гербициды избирательного действия, уничтожающие двудольные сорняки в посевах однодольных (злаковых) растений. Наиболее перспективными из большой группы испытанных соединений считались (2,4-дихлорфенокси)уксусная (2,4-Д), (2-метил-4-хлорфенокси)уксусная (2М-4Х) кислоты:



2,4-Д (LD_{50} = 300 мг/кг)

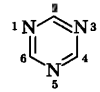


2М-4Х (LD_{50} = 600 мг/кг)

Большинство этих соединений оказывали гербицидное действие при содержании, большем, чем 0,01%, при меньшем же содержании (менее 0,001%) являлись стимуляторами роста (см. ниже).

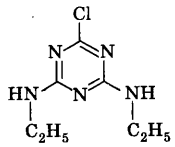
В последние годы все эти препараты сняты с производства в развитых странах в связи с «диоксиновой» проблемой.

Группа триазина. В 1955 г. были впервые описаны гербицидные свойства 2-хлор-4,6-бис(диэтиламино)-*симм*-триазина:

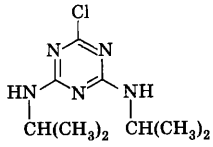


симм-триазин

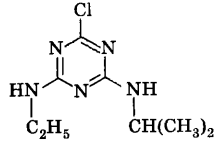
Вещество обладает малой токсичностью для теплокровных (LD_{50} = 5000 мг/кг), не действует на большинство культурных растений (морковь, капусту, томаты, огурцы и др.) в дозах до 10 кг/га и прекрасно уничтожает большинство сорняков. При широком обследовании соединений этого типа был найден еще целый ряд весьма активных и малотоксичных ($LD_{50} \approx$ ≈ 2000 мг/кг) препаратов: 2-хлор-4,6-бис(этиламино)-*симм*-триазин (симазин), а также пропазин и атразин:



симазин

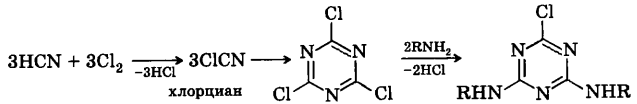


пропазин



атразин

Технический способ получения этих гербицидов несложен и весьма дешев. Из циановодорода и хлора получают хлорциан: при тримеризации он дает хлористый цианур, два атома хлора в котором весьма реакционноспособны и легко реагируют с нуклеофильными реагентами:

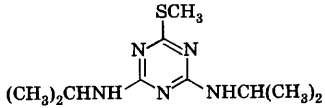


хлорциан

хлористый цианур

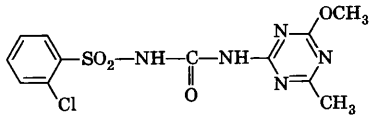
Замена оставшегося атома галогена на какую-либо функциональную группу проходит в более жестких условиях.

Широко начали применяться и 2-метилтио- и 2-метокси-производные, например прометрин:



Общая схема метаболизма триазинов заключается в гидролитическом отщеплении галогена, алкокси-, алкилтио- и алкил-аминогрупп с последующим распадом триокситриазинового ядра.

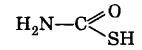
Группа замещенных мочевин. В начале 80-х годов XX столетия был запатентован первый представитель этого класса «глин» (хлорсульфурон):



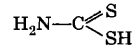
Его активность оказалась неправдоподобно высокой. При применении глина в качестве избирательного гербицида, уничтожающего двудольные сорняки в посевах злаковых и льна, действующие дозы были всего 5—15 г на гектар при полной нетоксичности для теплокровных (LD_{50} = 5000 мг/кг). Даже при его высокой стоимости прибавка урожая достигает иногда 50%. Все основные фирмы, производящие пестициды, начали широкие практические исследования этого класса гербицидов с общим названием класса — «сульфонилмочевины».

5. Фунгициды

Как правило, фунгициды чаще применяются для профилактики заболеваний, чем для лечения уже заболевших растений. В 40-х годах XX столетия был открыт весьма перспективный класс фунгицидов — производные тио- и дитиокарбаминовой кислот:

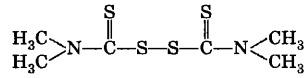


тиокарбаминовая кислота



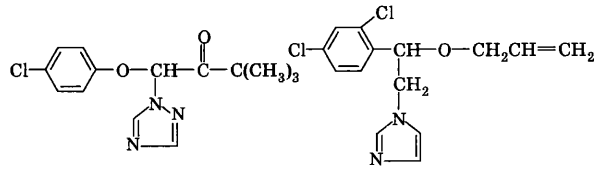
дитиокарбаминовая кислота

Обладая малой токсичностью для теплокровных, они в то же время имели весьма широкий спектр противогрибкового действия. Наиболее активным из них оказался тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД):



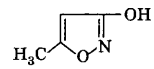
ТМТД

В 50-х годах широко внедряются и системные фунгициды, в большинстве своем являющиеся производными азотистых гетероциклов:



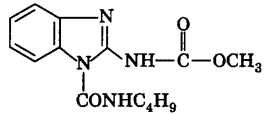
байлетон

фунгафлор



химексазол

и широко применяемый против вилта хлопчатника беномил:



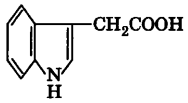
беномил

Все эти фунгициды малотоксичны для теплокровных ($LD_{50} \approx 600$ мг/кг) и успешно используются против грибковых вредителей.

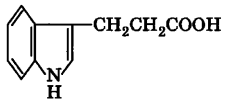
6. Регуляторы роста растений

Многие органические соединения в незначительной степени и по разным причинам оказывают благоприятное влияние на рост растений. Однако быстрое развитие исследований в области стимуляторов роста началось с открытия стимулирующего действия гетероауксина — натриевой соли 3-индолилуксусной кислоты. Три класса органических соединений: индолилкарбоновые кислоты, кинины и гиббереллины — представляются наиболее перспективными в этом отношении.

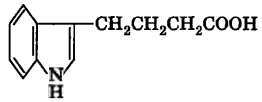
Индолилкарбоновые кислоты. Наилучшими стимуляторами корнеобразования при вегетативном размножении являются 3-индолилуксусная (*гетероауксин*), β-(3-индолил)пропионовая и γ-(3-индолил)масляная кислоты:



3-индолилуксусная кислота



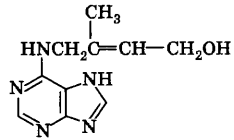
β-(3-индолил)пропионовая кислота



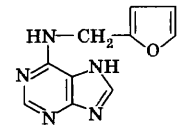
γ-(3-индолил)масляная кислота

Этот класс соединений был исследован чрезвычайно широко, но только перечисленные кислоты нашли практическое применение.

Кинины. При исследовании природных веществ, находящихся в проростках растений, наряду с гетероауксином был выделен непредельный спирт ряда аденина, который чрезвычайно сильно стимулировал рост растительных клеток. Впоследствии он получил название *зеатина*. Из большого числа синтетических аналогов зеатина (кининов) высокую активность показал лишь 6-фурфуриламинопурин — *кинетин*:



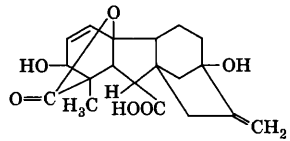
зеатин



кинетин

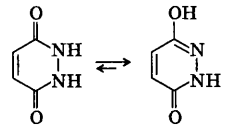
Наиболее удачные результаты были получены при совместном применении кининов с индолилкарбоновыми кислотами в качестве средств, сильно уменьшающих неблагоприятные внешние воздействия (облучение, действие гербицидов).

Гиббереллины. Соединения этого типа выделены из продуктов жизнедеятельности некоторых грибов рода «фузариум» и некоторых высших растений. Они имеют довольно сложное строение и, очевидно, биогенетически связаны с терпеноидами. К настоящему времени выделено около тридцати индивидуальных соединений, из них наиболее активной является *гиббереллловая кислота* (т. пл. 234 °С, $[\alpha]_D^{25} + 92°$, вода), имеющая пентациклическую структуру:



Гиббереллины стимулируют рост, цветение, прорастание и число завязей у большинства высших растений.

Гидразид малеиновой кислоты. Его следует упомянуть в качестве одного из примеров регуляторов роста другого типа:



Он применяется в качестве дефолианта при механической уборке хлопчатника. Теперь для этой цели применяют замещенные мочевины. Наиболее широко используют *дропп* (тидиазурон), являющийся малотоксичным соединением (LD_{50} = = 4000 мг/кг) и действующий в дозах около 150 г/га:

В настоящее время усиленно разрабатываются методы использования регуляторов роста и для защиты растений. Так, обработка почвы до посева стимулятором роста (кинетин) вызывает преждевременное прорастание сорняков, которые легко уничтожаются небольшими дозами гербицидов. Обработка посевов пшеницы ретардантом (хлорхолинхлорид) не только предотвращает ее полегание, но и благодаря утолщению стенок стебля предохраняет от гнили корневой шейки.

Английские биохимики предложили использовать гормональные стимуляторы роста для быстрых привесов молодняка (телята, поросята).

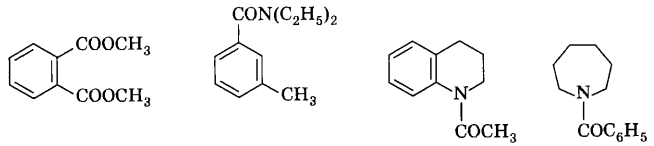
Соматостатин. Это природный антагонист соматотропного (ростового) гормона блокирует его синтез в гипоталамусе, если же выработка соматостатина блокируется, то соматотропный гормон действует гораздо энергичнее и привесы увеличиваются почти вдвое.

7. Репелленты

На первых этапах развития проблемы репеллентности (40-е годы XX столетия) она была мало связана с сельским хозяйством и ее разрабатывали в основном военные ведомства. Было испытано несколько сотен тысяч соединений для защиты человека от гнуса и энцефалитных клещей. Только сравнительно недавно, благодаря удешевлению препаратов, они стали применяться и для защиты сельскохозяйственных животных. Проблема крайне актуальна, так как в отдельные годы падеж северных оленей от истощения в результате нападения гнуса достигает около 20% поголовья. В годы, когда много гнуса, в Сибири удои молока падают на 40%.

По механизму действия отпугивающие средства подразделяются на ольфакторные, действующие на обонятельные рецепторы насекомых: диметилфталат (ДМФ), *м*-диэтилтолуамид (ДЭТА), ацетилтетрагидрохинолин (кюзол); контактные,

действующие на вкусовые органы: бензоилгексаметиленимин (бензимин), и маскирующие, уничтожающие привлекающий насекомых запах — лимонное масло:



ДМФ ДЭТА кюзол бензимин

Попытки установления корреляций между репеллентностью и строением или физико-химическими константами оказались в общем безуспешными. Однако для того, чтобы вещество обладало репеллентным действием, необходимы наличие сложноэфирной или амидной группировки (слабее влияет спиртовая группа) и определенная температура кипения (от 250 до 350 °С).

Наиболее хорошо действующие репелленты (ДЭТА, бензимин) при нанесении на кожу действуют до 6 ч, а на одежде защищают от клещей в течение нескольких недель.

8. Аттрактанты

Нахождение корма, растения-хозяина и особей противоположного пола во многом определяет существование большинства насекомых и так или иначе связано с привлекающими веществами. Особый интерес представляют *половые аттрактанты*, так как инстинкт продолжения рода является наиболее ярко проявляемым инстинктом.

Вещества, выделяемые представителями одного пола насекомых для привлечения особей другого пола, называют половыми аттрактантами. В общем же они относятся к большому классу веществ, носящих название *телергонов* или *феромонов* — веществ, выделяемых насекомыми для различного типа воздействия на особи того же или близкого вида.

Ценность и перспективность проблемы аттрактантов заключается в специфичности действия веществ этого класса. Действительно, большинство инсектицидов наряду с вредителями убивает и массу полезных насекомых, половые же аттрактанты действуют крайне специфично, так как в противном случае не

сохранялась бы чистота вида. Феромоны являются природными веществами, которые попадают в окружающую среду с тех пор, как существуют насекомые, все они безвредны; в равной степени это относится и к их метаболитам.

В простейшем случае феромон помещается в ловушку, уничтожающую вредителей. Однако на практике часто лишь регулируют численность вредной популяции до нужного предела. С помощью феромонов можно точно определять численность вредителя и необходимое количество инсектицида. Распыляя половые аттрактанты в атмосфере, можно дезориентировать самцов, что приводит к низкому проценту оплодотворенных самок. Начаты поиски веществ — ингибиторов восприятия феромонов (антиферомоны) и веществ, прерывающих феромонную связь (дизраптанты). Промышленность США в 1983 г. выпускала феромоны для 36 видов насекомых-вредителей.

Большинство соединений этого типа относятся к трем классам: 1) ненасыщенные спирты и их эфиры (наибольшее число аттрактантов); 2) алифатические кислоты; 3) терпеноподобные соединения. В 1959 г. Бутенант с сотрудниками после 10 лет работы установил структуру полового аттрактанта самки тутового шелкопряда. Исходным материалом служили железы 500 000 самок. После крайне сложного процесса выделения было получено несколько миллиграммов спирта — *транс*-10-*цис*-12-гексадекадиенола-1, названного *бомбиколом*, с LE = $= 10^{-10}$ мкг[1]:

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH{-}CH{=}CH(CH_2)_8CH_2OH$$

Другие пространственные изомеры бомбикола практически не активны.

Колоссальный практический интерес вызвал половой аттрактант непарного шелкопряда — одного из основных вредителей лесов и фруктовых деревьев. Работы Баерла, Береза и Коллира в 1970 г. показали, что этот аттрактант имеет структуру дизамещенного этилоксида:

$$(CH_3)_2CH{-}(CH_2)_4{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH{-}CH}{-}(CH_2)_9{-}CH_3$$

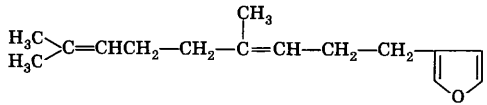
Он и его синтетический аналог получили название *диспарлур*. Природный аттрактант имеет *цис*-структуру, *транс*-изомер значительно менее активен.

[1] LE — единица привлечения, равная количеству вещества в 1 мл раствора в петролейном эфире, вызывающему реакцию у 50% самцов.

Вторая группа соединений стала известна из работ Батлера (1959), показавшего, что пчелиная матка выделяет телергон, который препятствует откладыванию яиц рабочими пчелами и выращиванию новых маток, т. е. регулирует жизнь пчелиного роя. Телергон представляет собой *транс*-9-оксо-2-деценовую кислоту:

$$CH_3CO(CH_2)_5CH{=}CHCOOH$$

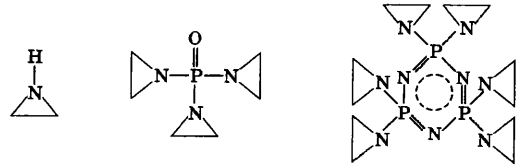
Наиболее известным из веществ третьей группы является феромон *дендролизин*, выделенный из муравьев вида hasius fuligunosus — терпеноподобное соединение:



Дендролизин вызывает сильнейшее возбуждение особей этого вида и токсичен для всех других видов муравьев.

9. Хемостерилизаторы

В 60-х годах XX столетия было найдено, что некоторые производные этиленимина сильно подавляют способность организмов насекомых к размножению. Наиболее перспективными препаратами являются ТЭФА и афолат:



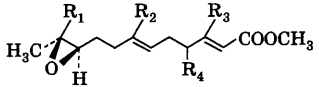
этиленамин ТЭФА афолат

Однако все производные этиленимина сильно влияют на генетический аппарат теплокровных, и применение этих препаратов должно проводиться с большой осторожностью.

Близок к этой группе веществ по типу действия и ювенильный гормон насекомых (JH). Этот гормон регулирует процесс линьки личинок насекомых, препятствуя превращению их в куколки, действие его не очень специфично для разных отрядов насекомых. Введение JH в организм личинки в ничтож-

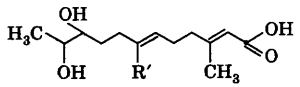
ных количествах вызывает появление гигантских, но не жизнеспособных форм. В 1967 г. Реллер (США), проведя большую работу по выделению и очистке, получил 0,3 мг чистого JH.

Последующими работами Майера (1979), Юди (1973) и Джильберта (1976) строение JH было уточнено: он оказался эфиром непредельной кислоты, содержащей окисный цикл. К настоящему времени выделены пять нативных ювенильных гормонов (HJ или ЮГ):



где R_1—R_4 атомы H или CH_3-группы. Продуктом метаболизма в насекомых одного из ЮГ является непредельная оксикислота MJ.

Некоторые синтетические аналоги ЮГ проявляют очень высокую активность:

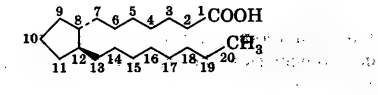


MJ

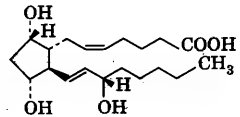
10. Простагландины

В 30-х годах XX столетия швед Эйлер (впоследствии лауреат Нобелевской премии) выделил из спермы вещества, очень сильно влияющие на сокращение гладкой мускулатуры и кровяное давление. Детальное изучение этого класса соединений, получивших название простагландинов, стало возможным только в 70-е годы (Бергстрем и Сьевел) и приняло колоссальный размах. Сейчас по простагландинам выходит более 1000 публикаций в год.

Из природных объектов выделено около 15 простагландинов, все они являются производными простановой кислоты:

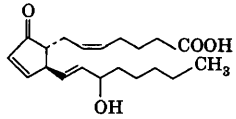


простановая кислота

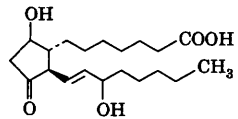


простагландин F

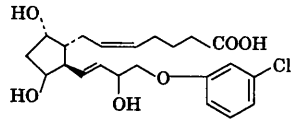
В лабораториях синтезированы и природные простагландины, и большое число химически модифицированных простагландинов. Важнейшие из них приведены на схемах. Все простагландины являются полифункциональными производными простановой кислоты C_{20}, которая в центральной части молекулы замкнута в пятичленный цикл с *транс*-расположением обеих длинных цепей. Среди химически модифицированных простагландинов следует упомянуть глопростенол, оказавшийся по активности близким к природным простагландинам:



простагландин A



простагландин D



глопростенол

Спектр биологического действия простагландинов оказался весьма широким: это и сосудорасширяющее действие, и изменение ритма работы сердца; влияние на синтез гликогена в печени, на отложение липидов, на накопление циклического АМФ, на нервное возбуждение, на половой цикл у самок и т. д. Причем следует отметить, что механизм действия простагландинов реализуется на уровне клеточных мембран, он связан с вмешательством в процесс взаимодействия гормон — рецептор, и именно поэтому действующие дозы простагландинов очень малы и лежат на уровне 10^{-7}—10^{-8} г. Все это открывает большие возможности для их применения, в первую очередь в акушерской и гинекологической практике для облегчения родов и в качестве универсального противозачаточного средства.

Используя их влияние на деятельность половых гормонов, оказалось возможным резко повысить эффективность искусственного осеменения в животноводстве и уменьшить процент яловости. В каракулеводстве может сыграть важную роль спо-

собность простагландинов вызывать контролируемый выкидыш плода.

Наконец, введение простагландинов позволяет синхронизировать половые циклы у сельскохозяйственных животных, что играет важную роль при развитии индустриальных методов их разведения.

Широкому применению простагландинов пока препятствует их нестойкость (они очень быстро разрушаются при хранении и особенно быстро после введения в живые организмы) и, кроме того, очень широкий спектр их биологического действия, т. е., воздействуя на одну из жизненных функций, мы затрагиваем, к сожалению, как правило, и многие другие.

Заключение

Итак, читатель ознакомился со сравнительно небольшим по объему курсом органической химии. В связи с биологической направленностью курса разделы, связанные с основными группами соединений, имеющих важнейшее значение в жизни растительных и животных организмов, представлены в нем достаточно подробно с учетом всех последних достижений в этой области.

В то же время органическая химия продолжает оставаться самостоятельным и наиболее крупным разделом химии со своими законами и методами исследований, поэтому автор счел абсолютно необходимым достаточно полно и с самых современных позиций изложить также и разделы, являющиеся основополагающими для теоретической и прикладной органической химии и подчеркивающие ее значимость и самостоятельность.

Естественно, что современная органическая химия не может быть даже конспективно изложена целиком на страницах вузовского учебника и какие-то ее разделы в маленьких курсах должны быть неизбежно опущены. В основном это коснулось разделов классической органической химии, не играющих сегодня принципиальной роли, а также разделов, мало связанных с процессами, происходящими в живых организмах. Опущены также разделы, для полного понимания которых требовалась бы более серьезная теоретическая подготовка, чем та, которую имеет сегодня студент, изучающий химию в качестве непрофилирующей дисциплины.

Автор все же надеется, что студенты, освоившие учебник, смогут с успехом приступить к изучению профилирующих дисциплин, в основе которых лежит органическая химия.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основы принципа сохранения симметрии молекулярных орбиталей

Введение

В 1965 г. в ряде статей в журнале американского химического общества Вудвард и Гоффман высказали общую идею для трактовки синхронных (согласованных) процессов, которая получила название «принцип сохранения симметрии молекулярных орбиталей» (сокращенно «принцип сохранения орбитальной симметрии» или «принцип Вудварда — Гоффмана»). К настоящему времени принцип прошел большую экспериментальную проверку, причем большинство предсказаний, сделанных на его основе, были подтверждены, и сегодня нет никакого сомнения в том, что его дальнейшее развитие окажет большое влияние на развитие не только теоретической, но и препаративной органической химии. В 1971 г. издательством «Мир» была выпущена переводная монография Р. Вудварда и Р. Гоффмана «Сохранение орбитальной симметрии». В этой небольшой, но очень емкой монографии авторы обобщили материал в этой области и привели многочисленные примеры реакций, ход которых принцип сохранения орбитальной симметрии мог с успехом объяснить или предсказать. Большой экспериментальный материал обсужден также на базе принципа Вудварда — Гоффмана в обзоре Г. Б. Гилла (Успехи химии, 1971, 1105) и в обзорных статьях А. Молчанова, Н. Домнина и В. Аксенова (см. Современные проблемы органической химии, вып. 2, изд-во ЛГУ, 1971). Была даже сделана попытка предложить более общий подход к трактовке синхронных реакций (см. обзор К. Триндла. Успехи химии. 1971, 2102), однако чрезмерная абстрактность этого подхода вряд ли будет способствовать его популярности среди химиков-органиков.

К сожалению, вышеупомянутая монография Вудварда и Гоффмана довольно сложна для восприятия. Основная причина этого в том, что авторы предполагают достаточное представление читателя о методе молекулярных орбиталей и с теорией химической связи, что весьма часто не соответствует действительности. Как правило, большинство химиков-органиков у нас в стране в своей повседневной работе мало пользуются основными понятиями метода молекулярных орбиталей, и именно поэтому ряд исходных положений принципа кажутся им вовсе не такими очевидными, как предполагают авторы монографии. Дополнительные трудности возникают в связи с тем, что принцип предполагает хорошее пространственное восприятие довольно сложных молекул и происходящих реакций, но далеко не каждый химик обладает хорошим пространственным восприятием.

Именно эти трудности явились причиной, которая вызвала написание этого приложения.

Глава 1

Некоторые элементарные сведения из теории химической связи

1. Атомные орбитали

Сформировавшаяся к 1913 г. планетарная теория строения атома Бора уже через несколько лет оказалась неспособной объяснить некоторые спектральные данные даже для атомов, содержащих только два электрона, не говоря уже о более сложных атомах и тем более молекулах.

Усовершенствование теории стало необходимостью. Зоммерфельд вводит второе квантовое число l — азимутальное квантовое число и предполагает, что электроны могут находиться не только на круговых, но и на эллиптических орбитах. При главном квантовом числе n второе квантовое число l могло принимать значения от 0 до $n - 1$. Каждому значению l отвечала определенная форма электронной орбиты, которая обозначалась как s (при $l = 0$), p (при $l = 1$), d (при $l = 2$) и т. д.

В 1924 г. де Бройль высказал предположение, что любую движущуюся частицу можно отождествить с волной, длина (λ) которой обратно пропорциональна импульсу частицы (p), равному mv:

$$\lambda = h/(mv).$$

Соотношение справедливо для любых частиц, но при бóльших m длина волны λ исчезающе мала и поддается реальному измерению лишь для очень малых частиц, по массе близких к массе электрона. В 1928 г. Томсон, изучая дифракцию электронов, экспериментально обосновал соотношение де Бройля.

В то же время Гейзенбергом был сформулирован *принцип неопределенности*, который в применении к движению электрона утверждал, что обе характеристики движения электрона в атоме (координаты в пространстве и скорость движения в какой-либо момент времени) не могут быть одновременно определены с такой точностью, как этого требовала теория Бора. Из принципа неопределенности следовало, что чем точнее определяется скорость электрона, тем бóльшая ошибка допускается в определении его координат, и наоборот. Возникла насущная необходимость в создании более удачного метода описания движения электронов в атомах.

Волновое уравнение Шредингера. Такой метод и соответствующий математический аппарат были предложены в 1926 г. Шрединге-

ром на базе начинавшей формироваться к этому времени квантовой механики, исходными основными положениями которой были:

1) движение электронов носит волновой характер;

2) наши знания об этом движении могут иметь лишь вероятностный (статистический) характер.

Поскольку движение электрона рассматривается как волновое движение, то его описание возможно с помощью волнового уравнения. По аналогии с уравнениями, описывающими упругие механические, звуковые и световые волны, уравнение движения электрона по орбитали получило название *волнового уравнения Шредингера*.

Для закрепленной с одного конца (точка 0) колеблющейся структуры характерна *стоячая волна* (рис. 1). Для этой волны максимумы (x_1, y_1) и минимумы (x_3, y_3) амплитуды чередуются, располагаясь в плоскости xy по разные стороны от оси x. На половине пути между минимумом и максимумом (точки x_2 и x_4) амплитуда равна нулю. Эти нулевые положения амплитуды носят название *узлов*; при переходе через узел направление и знак амплитуды изменяются. Амплитуда стоячей волны есть функция лишь одной координаты — расстояния по оси x.

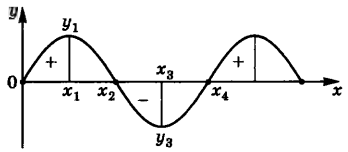


Рис. 1. Графическое изображение стоячей волны

Одним из основных отличий электронных волн (для трактовки которых вводится понятие волновой функции) от стоячих волн является то, что электронные волны распространяются в пространстве, а не в плоскости и их амплитуды зависят от трех координат (x, y, z).

Что означает положение о вероятностном характере наших знаний о движении электрона? Согласно принципам квантовой механики, мы можем определить лишь вероятность нахождения электрона в данной области пространства, окружающего точку с координатами (x, y, z), но не его точные координаты. Обычно функция вероятности обозначается через $\rho(x, y, z)$, и тогда электрон с максимальной вероятностью будет находиться в той области пространства, где ρ максимальна.

Если в пространстве по осям x, y, z выделить бесконечно малый участок $dxdydz = d\tau$, то $\rho d\tau$ будет вероятностью нахождения электрона в объеме $d\tau$. Так как электрон должен где-то находиться, то интегрирование этой величины по всему пространству (от $-\infty$ до $+\infty$) должно дать величину, равную единице:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho d\tau = 1.$$

Для любого уравнения волнового движения очень важную роль играет квадрат амплитуды волны, который, например, для уравнения колебания струны пропорционален ее энергии колебания; для энергии электромагнитного поля плотность энергии пропорциональна величине $(E^2 + H^2)$, где E — вектор электрической, а H — магнитной составляющей электромагнитного поля.

Если обозначить решение волнового уравнения Шредингера через $\Psi(x, y, z)$ и назвать его *волновой функцией*, то $\Psi^2(x, y, z)$ оказывается пропорциональным $\rho(x, y, z)$. Подобрав соответствующий постоянный числовой множитель, можно получить равенство:

$$\Psi^2(x, y, z) = \rho(x, y, z),$$

при этом волновая функция останется решением уравнения Шредингера.

В этом случае

$$\int \Psi^2 d\tau = 1,$$

так как вероятность нахождения электрона во всем пространстве равна 1 и волновые функции Ψ, удовлетворяющие этому условию, называются *нормированными*[1].

При решении уравнения Шредингера оказывается, что в некоторых областях Ψ положительна, а в некоторых отрицательна. Поскольку вероятность имеет смысл лишь в пределах положительных значений от 0 до 1, обычно пользуются величиной Ψ^2, а не просто Ψ, когда хотят связать волновую функцию с понятием плотности вероятности. В тех же случаях, когда имеют дело с формами атомных (или молекулярных) орбиталей, где узловые свойства их играют важную и часто решающую роль, пользуются понятием самой волновой функции Ψ (с возможными разными знаками ее долей).

При решении конкретной задачи о движении электронов в атоме необходимо: 1) по заданным условиям составить волновое уравнение; 2) решить это уравнение, т. е. найти волновую функцию $\Psi(x, y, z)$; 3) определить плотность вероятности $\rho = \Psi^2(x, y, z)$.

Даже простейшее волновое уравнение для «связанного» электрона имеет множество решений, и из них необходимо выбрать лишь те, которые отвечают некоторым условиям. Эти условия следующие: Ψ должна быть конечна, однозначна, нормирована, непрерывна и стационарна[2], градиент Ψ тоже должен быть непрерывен.

Плотность зарядового облака. Часто применяется несколько иная, более наглядная, хотя и менее точная интерпретация Ψ. При движении электрона вокруг ядра можно представить себе его как бы размазанным в пространстве в виде некоторого облака, при этом плотность этого облака в каждой точке должна быть пропорциональна Ψ^2. Где Ψ максимальна, там облако наиболее плотно, т. е. в этой части пространства сосредоточен максимальный отрицательный заряд.

---

[1] Волновая функция называется нормированной, если квадрат ее, проинтегрированный по всему пространству, равен 1.

[2] Решение будет стационарным, если оно отвечает постоянной энергии и $|\Psi|^2$ не зависит от времени.

Принципиальное отличие этой интерпретации от изложенной ранее состоит в том, что здесь речь идет о реальной электронной плотности в какой-то области пространства, в отличие от ранее сформулированной задачи о вероятности обнаружить электрон в этой области.

Между обоими способами выражения существует прямая связь. Это можно представить себе следующим образом. Представим себе, что мы все же можем в какой-то момент времени точно определить положение электрона и отметить его точкой в пространстве. Если эту операцию провести достаточно большое число раз, то вся картина получит вид облака, в котором наиболее плотными его частями будут те, где вероятность обнаружения электрона наибольшая. Следовательно, введенное понятие *зарядового облака* можно с успехом применять вместо понятия вероятности нахождения электрона в данной области пространства.

Интерпретация Ψ как зарядового облака оказалась очень наглядной при изображениях атомных и молекулярных орбиталей. В этих случаях для каждой Ψ существует некая граничная поверхность, внутри которой сосредоточено, например, 90 или 99% заряда. Форма этих поверхностей является важнейшим стереохимическим фактором и определяет течение многих химических реакций.

Форма атомных орбиталей. Рассмотрим простейшую модель — атом водорода. В этом случае единственный электрон вращается вокруг ядра, находящегося в начале координат. При этом он может находиться на различных энергетических уровнях и соответственно этим уровням может находиться в нескольких энергетических состояниях, причем основное состояние отвечает минимуму энергии. Для атома водорода в основном состоянии полученные решения уравнения Шредингера (Ψ) имеют сферическую симметрию. Существует несколько способов их изображения. Мы рассмотрим наиболее наглядные.

1. Можно изобразить сечение зарядового облака, изображенного на рис. 2, *а*, плоскостью, проходящей через начало координат (рис. 2, *б*). Этот способ изображения удобен, когда необходимо составить представление о распределении заряда. В этом случае наиболее зачерненные части разреза зарядового облака соответствуют максимальной плотности заряда.

2. Можно изобразить сечение граничной поверхности, изображенной на рис. 2, *в*, внутри которой будет находиться основная доля (например, 90%) полного электронного заряда, плоскостью, проходящей через начало координат (рис. 2, *г*).

Хотя последняя схема наиболее проста, она дает весьма наглядное представление о форме волновой функции Ψ и используется наиболее широко. Однако не следует забывать о трехмерности движения электрона и что изображение *s*-орбитали на рис. 2, *г* представляет собой лишь сечение сферы соответствующей плоскостью. Хотя, согласно принципу неопределенности, понятие «траектория электрона» не имеет явного смысла, все же вследствие того, что волновая функция Ψ прямо связана с распределением электронной плотности, можно утверждать (правда, с некоторой натяжкой), что волновая функция Ψ описывает орбиту движения электрона вокруг ядра. В теории химической связи такие волновые функции получили название *атомных орбиталей*, сокращенно АО.

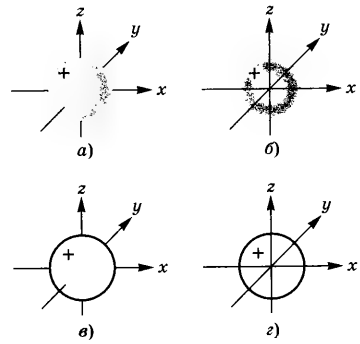


Рис. 2. Различные способы изображения *s*-орбитали

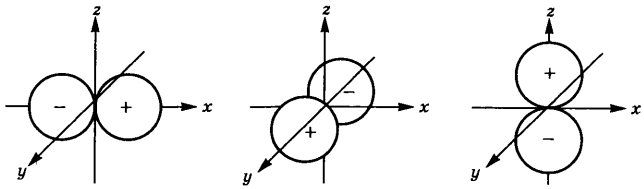
Итак, графически АО можно представить как разрез граничной поверхности, соединяющей точки пространства с постоянным значением Ψ, т. е. область нахождения электрона, вне которой находится лишь небольшая доля (около 10%) полного заряда электрона. Очень важно иметь ясное представление о форме и симметрии наиболее часто встречающихся атомных орбиталей.

АО, изображенная на рис. 2, является единственной для основного состояния атома водорода. Однако существуют и другие разрешенные значения энергии и соответствующие им атомные орбитали, определяемые набором квантовых чисел (табл. 1).

Таблица 1. **Связь типов атомных орбиталей с квантовыми числами**

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m	0	0	−1; 0; +1	0	−1; 0; +1	−2; −1; 0; +1; +2
Символ орбитали	1*s* 1*s*	2*s* 2*s*	2*p* $2p_x$; $2p_y$; $2p_z$	3*s* 3*s*	3*p* $3p_x$; $3p_y$; $3p_z$	3*d* $3d_{xy}$; $3d_{xz}$; $3d_{yz}$; $3d_{x^2-y^2}$; $3d_{z^2}$

Наиболее важной является классификация орбиталей по типам *s*, *p*, *d* и т. д. Все АО *s*-типа (см. рис. 2) сферически симметричны, поэтому распределение заряда зависит только от радиуса. Орбитали всех других типов не имеют сферической симметрии. Например, имеются три АО *p*-ти-



p_x-орбиталь p_y-орбиталь p_z-орбиталь

Рис. 3. Зарядовые плотности *p*-орбиталей (разрез их граничных поверхностей)

па, граничные поверхности которых похожи на гантели (рис. 3). Эти орбитали имеют ясно выраженную направленность, поэтому они могут быть обозначены как p_x, p_y, p_z, где x, y и z соответствуют трем осям координат, относительно которых симметрична соответствующая *p*-орбиталь. Все три *p*-орбитали совершенно эквивалентны, за исключением их направления, и все они линейно независимы.

Существует также пять АО *d*-типа с более сложной конфигурацией. Орбитали других типов в органических соединениях почти не встречаются.

Подразделение атомных (но не молекулярных) орбиталей на типы *s*, *p*, *d* и т. д. довольно четкое; не существует промежуточных гибридизованных орбиталей между *s*- и *p*-орбиталями. По этой причине целесообразно ввести обозначение типов АО с помощью *квантовых чисел*.

Благодаря квантовой механике была решена основная проблема стационарных состояний электрона в атоме водорода. Набор стационарных состояний определяется квантовыми числами: n, l, m, s. От различных значений этих чисел зависят симметрия и ориентация волновой функции Ψ и ее узловые свойства. Выше в табл. 1 были приведены закономерности в значениях квантовых чисел.

Главное квантовое число n определяет общий размер зарядового облака. Это означает, что число n определяет общий уровень энергии электрона.

Квантовое число l характеризует свойства симметрии АО и связано с моментом импульса движущегося электрона. Квантовое число l может иметь значения от 0 до $(n - 1)$, т. е. $l = 0$ при $n = 1$; $l = 0, 1$ при $n = 2$; $l = 0, 1, 2$ при $n = 3$ и т. д., что соответствует типам орбиталей *s*, *p*, *d* и т. д. Для нас более важны геометрические характеристики орбиталей, указываемые символами *s*, *p*, *d*, ..., чем цифровые значения l, поэтому всегда целесообразнее пользоваться первыми.

Магнитное квантовое число m указывает на количество и направление в пространстве орбиталей данной формы. Оно имеет $2l + 1$ значений: от $-l$ до $+l$. Так, при $l = 0$, $m = 0$ возможна только одна *s*-орбиталь сферической симметрии. При $l = 1$, $m = -1, 0, +1$ и, следовательно, возможны три *p*-орбитали, направленные по трем осям координат (p_x, p_y, p_z) (см. рис. 3).

Таблица 2. **Электронные конфигурации атомов элементов начала периодической системы**

n	1	2				Состояние электронов
l	0	0	1			
m	0	0	−1	0	+1	
Тип орбиталей	1*s*	2*s*	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
H	↑					$1s^1$
He	↑↓					$1s^2$
Li	↑↓	↑				$1s^2 2s^1$
Be	↑↓	↑↓				$1s^2 2s^2$
B	↑↓	↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p_x^1$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^1 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

Спиновое квантовое число s соответствует двум возможным ориентациям магнитного момента электрона в магнитном поле: вдоль силовых линий или против. Это записывается как $-1/2$ и $+1/2$ или значками ↑↓.

Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел, это значит, что одну и ту же АО могут занимать только два электрона с разными значениями *спина* (спаренные электроны с антипараллельными спинами).

В соответствии с возможными значениями квантовых чисел по мере возрастания заряда ядра электроны могут располагаться на АО со все более высокой энергией, образуя нейтральные атомы периодической системы (табл. 2). Последовательность энергий АО следующая: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$... Три 2*p*-орбитали ($p_x$, p_y, p_z) имеют одинаковую энергию и отличаются только направлением в пространстве, поэтому они называются *трижды вырожденными*. *d*-Орбитали имеют степень вырождения, равную пяти.

При заселении вырожденных орбиталей электроны сначала располагаются на них по одному и только после этого происходит окончательное заполнение вырожденных орбиталей двумя электронами — *правило Гунда*.

Узловые свойства АО. Решение волнового уравнения может дать для волновых функций разные знаки в зависимости от областей пространства.

Так, орбитали *s*-типа (см. рис. 2) сферически симметричны, имеют везде одинаковый знак и не имеют узловых плоскостей.

Волновая функция, описывающая *p*-орбиталь, имеет узел, знаки долей различны, и имеется узловая плоскость (*yz* для p_x); *xz* для p_y; *xy* для p_z (см. рис. 3), где значения $\Psi^2 = 0$. Не имеет значения, какая из долей *p*- или *d*-орбитали имеет знак плюс или минус, так как физический смысл Ψ^2 не изменяется. Однако, как будет видно из рассмотрения молекулярных орбиталей, образующихся при перекрывании АО, знание относительных знаков долей оказывается необходимым.

***d*-Орбитали.** Для главного квантового числа $n = 3$ и при возрастающем значении энергии электрона он может располагаться уже не только на 3*s*- или 3*p*-орбиталях, но и на так называемых *d*-орбиталях. Решение волнового уравнения дает нам пять *d*-орбиталей (рис. 4), упрощенное изображение которых приведено на рис. 5. Формально *d*-орбитали напоминают фигуру, образовавшуюся при суперпозиции двух *p*-орбиталей; они имеют четыре области (доли) с чередующимися знаками, которые

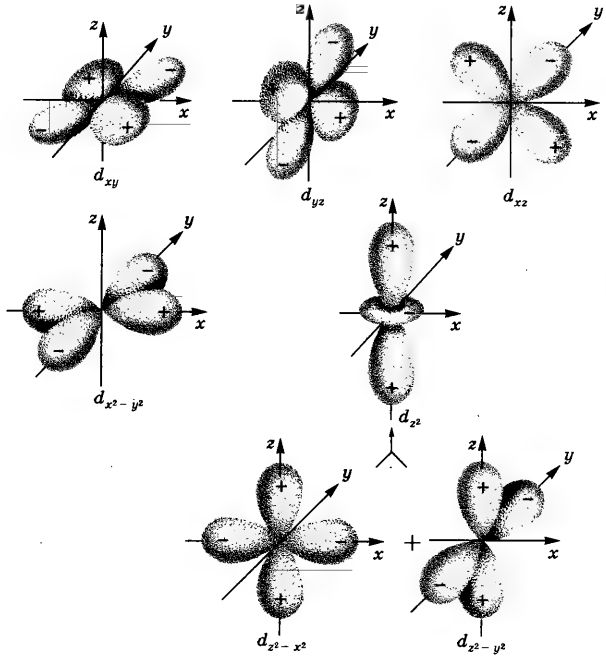


Рис. 4. Зарядовые плотности *d*-орбиталей

разделены двумя узловыми плоскостями и, следовательно, имеют два узла.

Доли d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}-орбиталей располагаются между осями координат, и узловые плоскости совпадают с координатными плоскостями. Помимо этой системы трех *d*-орбиталей, расположенных между осями, должна существовать система орбиталей, направленных по осям координат ($d_{x^2-y^2}$; $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$). Однако эти три орбитали не оказываются независимыми и любые две из них (например $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$) можно свести к одной, представляющей суперпозицию (наложение) этих двух орбиталей. Образовавшаяся при этом d_{z^2}-орбиталь заметно отличается по форме от четырех остальных орбиталей, но не отличается от них по энергии. Она представляет собой орбиталь с увеличенной вдвое положительной областью по оси *z* и кольцеобразной отрицательной долью в плоскостях *x* и *y*. Образование этой формы орбитали d_{z^2} легко представить себе, наложив

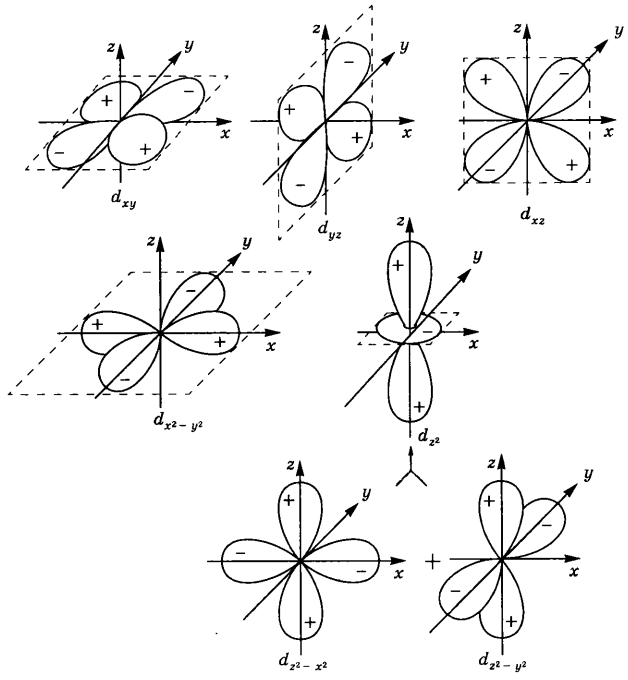


Рис. 5. Разрез граничных поверхностей *d*-орбиталей

с совмещением осей две орбитали ($d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$), (см. рис. 4, 5). Выбор $d_{x^2-y^2}$ в качестве четвертой, а d_{z^2} в качестве пятой d-орбитали весьма условен. Так, при суперпозиции других пар в качестве пятой d-орбитали может выступить d_{x^2}- или d_{y^2}-орбиталь.

2. Молекулярные орбитали

Точное решение волнового уравнения наталкивается на серьезные трудности даже при использовании компьютера; эти трудности проявляются при нахождении Ψ даже для атомов, содержащих несколько электронов. Но задача особенно усложняется в случае молекул. Так, при попытке решить волновое уравнение для этана (8 ядер и 18 электронов) мы будем иметь $26 \times 3 = 78$ независимых переменных. Решить дифференциальное уравнение с таким числом переменных крайне сложно, и поэтому всегда прибегают к приближенным методам решения волновых уравнений.

Наиболее распространенным и простым приближенным методом является модификация вариационного метода — метод линейных комбинаций, получивший название «метод линейных комбинаций атомных орбиталей», сокращенно ЛКАО.

Метод ЛКАО. Представим себе, что два одинаковых атома с энергией E_a находятся на расстоянии (точка R_1, рис. 6), исключающем какое-либо взаимодействие, и постепенно сближаются. Если при их сближении может образоваться устойчивая молекула (например, $H + H \longrightarrow H_2$), то при достаточном сближении (точка R_2, расстояние соизмеримо с длиной связи) ядро каждого из атомов начинает притягивать электрон, принадлежащий другому атому. На кривой потенциальной энергии системы это будет характеризоваться уменьшением ее значения. При дальнейшем уменьшении R энергия будет уменьшаться до минимальной величины E_{min}, которая представляет собой энергию молекулы при $R = r$, где r — длина связи в устойчивой молекуле. При дальнейшем уменьшении R энергия начинает быстро расти вследствие сильного отталкивания ядер и возрастания кинетической энергии электронов.

В этой физической картине важно следующее. В тот момент, когда R близко или равно r, вместо атомных орбиталей Ψ_A и Ψ_B (1s-орбиталей, если сближались два атома водорода) возникает общая молекулярная орбиталь (МО) Ψ, которая в отличие от АО является двухцентровой орбиталью. Это объясняется тем, что, оказавшись в пространстве между атомами, электрон атома А уже находится в поле и атома В; таким образом, он может перейти на его орбиталь, и наоборот. Наглядно образование такой МО показано на рис. 7 для атомов водорода.

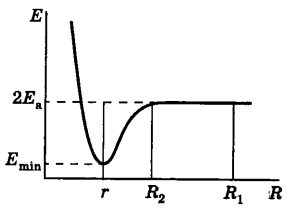


Рис. 6. Кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы

При интерпретации такой картины весьма существенно, что, когда электрон, находящийся на МО Ψ, движется

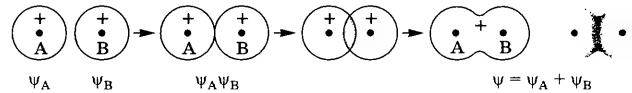


Рис. 7. Схема образования связывающей молекулярной 1s-орбитали при сближении двух атомов водорода и пространственное изображение МО в виде зарядового облака

вблизи ядра А, МО Ψ весьма сходна с АО Ψ_A, а когда электрон движется вблизи ядра В, МО Ψ весьма сходна с АО Ψ_B, т. е. Ψ попеременно сходна с Ψ_A и Ψ_B, и, следовательно, ее можно представить в виде линейной комбинации $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$.

Физический смысл знака «+» в этом равенстве означает, что плотность электронов в пространстве между ядрами значительно выше, чем в других частях МО, а это способствует связыванию ядер, и что оба электрона в молекуле водорода охватывают оба ядра.

МО такого типа $\Psi_A + \Psi_B$, образовавшиеся при сложении двух АО, называются *связывающими орбиталями*, так как при этом процессе происходит связывание атомов в молекулу.

В общем случае образование МО из двух АО должно приводить обязательно к двум МО. Дело в том, что на каждой АО могут находиться два электрона и при образовании МО на них должно разместиться четыре электрона. Так как, согласно принципу Паули, на одной орбитали не может находиться более двух электронов, то должно образовываться две МО. Из метода линейных комбинаций легко выводится, что вторая МО Ψ^* образуется при операции вычитания АО: $\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$.

При образовании МО такого типа вероятность нахождения электронов между ядрами равна нулю.

Электроны на $\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$ находятся дальше от ядер, чем даже на Ψ_A и Ψ_B, не говоря уже о $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$. Отсюда следует, что нахождение электронов на такой МО энергетически менее выгодно, чем их нахождение на ОА Ψ_A и Ψ_B, поэтому атомы стремятся разъединиться, и МО такого типа называются *разрыхляющими* или, реже, *антисвязывающими орбиталями*. Для них принято обозначение Ψ^* (со звездочкой) или Ψ_a (от начальной буквы слова *antibonding*) (рис. 8). Связывающие МО ($\Psi_A + \Psi_B$) обозначаются просто Ψ (без звездочки) или Ψ_b (от начальной буквы слова *bonding*)[1].

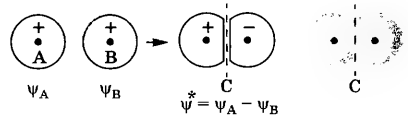


Рис. 8. Образование разрыхляющей молекулярной 1s*-орбитали при сближении двух атомов водорода

[1] Существует еще одни тип орбиталей — несвязывающие орбитали. Это понятие будет объяснено далее.

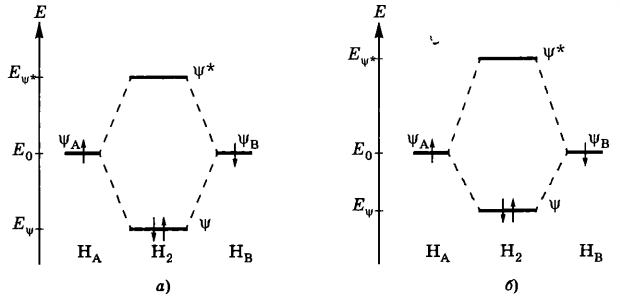


Рис. 9. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей при реакции $H + H = H_2$

Электроны, находящиеся на любой связывающей МО Ψ, всегда стремятся сблизить атомы, а электроны, находящиеся на любой разрыхляющей МО Ψ^*, стремятся разъединить их.

Молекула водорода, у которой оба электрона находятся на связывающей МО Ψ, обладает минимумом энергии и устойчива. При сообщении молекуле достаточной энергии можно перевести один или оба электрона, например, на Ψ^*-орбиталь, и система станет неустойчивой.

Энергетическая диаграмма образования МО при реакции $H + H = H_2$ представлена на рис. 9, *а*. Энергии Ψ_A и Ψ_B равны и соответствуют величине E_0; энергии связывающей $(\Psi_A + \Psi_B)$ и разрыхляющей $(\Psi_A - \Psi_B)$ орбиталей равны соответственно $E\Psi$ и $E\Psi^*$.

В наиболее грубом приближении, если пренебрегают так называемым интегралом перекрывания (S), энергия МО Ψ настолько же ниже энергий АО Ψ_A и Ψ_B, насколько энергии АО Ψ_A и Ψ_B ниже энергии МО Ψ^*:

$$E\Psi^* - E_0 = E_0 - E\Psi.$$

В более точных способах приближения $1 > S > 0$ (S — так называемый интеграл перекрывания) электроны на разрыхляющей орбитали сильнее стремятся разъединить атомы, чем то же число электронов на связывающей орбитали стремится их связать, и тогда $E\Psi^* - E_0 > E_0 - E\Psi$ и энергетическая диаграмма приобретает другой вид (рис. 9, *б*).

Форма, узловые свойства и симметрия молекулярных орбиталей. σ- и π-Связи. Рассмотренное выше образование МО происходило за счет линейной комбинации АО *s*-типа. Образующиеся при этом орбитали Ψ и Ψ^* оказываются симметричными относительно поворота вокруг оси, соединяющей ядра (см. рис. 7 и 8). Поэтому МО такого типа обозначаются как σ-орбитали: связывающая — просто σ, а разрыхляющая — σ* (со звездочкой). Отнесение МО к типу σ означает только, что МО симметрична относительно оси связи.

Точно так же при образовании МО из двух АО *p*-типа, ориентация которых соответствует оси связывания (сближение атомов по оси x и выбор p_x-орбиталей), образующаяся связывающая орбиталь тоже относится к σ-типу, так как она симметрична относительно оси x (рис. 10); соответствующая разрыхляющая орбиталь по той же причине относится к σ*-типу.

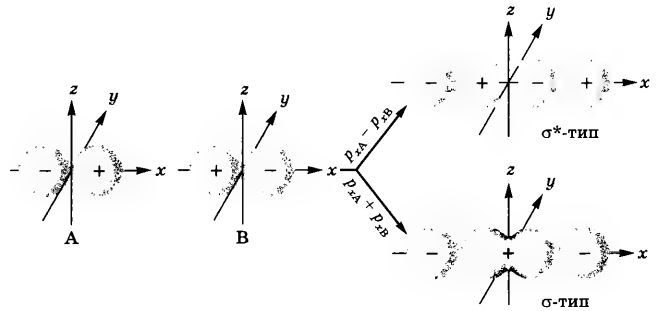


Рис. 10. Образование молекулярной σ-орбитали при комбинации p_{xA}- и p_{xB}-атомных орбиталей

Однако образование МО из орбиталей *p*-типа может происходить и за счет p_y- или p_z-орбиталей при образовании связи по оси x (рис. 11). МО этого типа (из-за разных знаков долей *p*-орбиталей) антисимметричны относительно поворота на 180° вокруг оси x и обозначаются как π-связывающие и π*-разрыхляющие орбитали. Следует специально отметить принципиальные различия π-орбиталей и σ-орбиталей. Кроме уже ука-

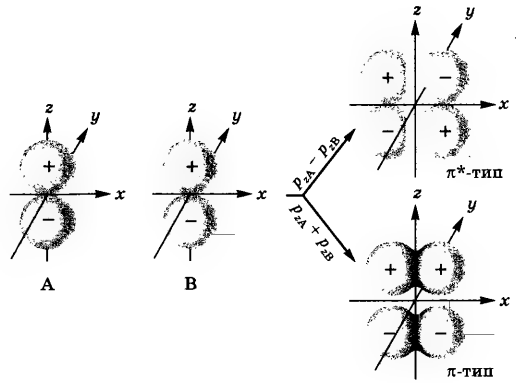


Рис. 11. Графическое изображение образования π- и π*-орбиталей

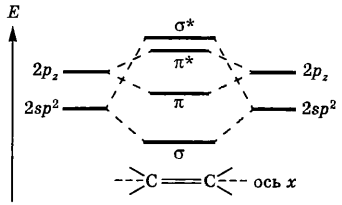


Рис. 12. Условное расположение σ, σ*, π и π* молекулярных орбиталей на энергетической диаграмме образования фрагмента C═C

занных свойств симметрии относительно поворота на 180° вокруг оси связи, степень перекрывания для π-орбитали значительно меньше, поэтому энергия ее образования также меньше, чем для σ-орбитали.

Не следует рассматривать части МО π-типа (рис. 11) со знаками «+» и «−» как самостоятельные части; такой подход не имеет смысла, так как они составляют единое целое. То же относится и к МО σ-, σ*- и π*-типа (см. рис. 10, 11).

Условное расположение уровней энергии для фрагмента C═C, изображенного на рис. 12, следует проводить с учетом гибридизации. При смешении уровней 2*s* и 2*p* образующиеся связывающие σ_{2sp^2}-, σ_{2sp^2}- или σ_{2sp}-уровни будут по энергии лежать ниже, даже чем 2*s*-уровень, а разрыхляющие $\sigma^*_{2sp^2}$-, $\sigma^*_{2sp^2}$- и σ^*_{2sp}- уровни выше, чем 2*p**-уровень. Поэтому на условной корреляционной диаграмме образования МО при связывании двух атомов углерода, например, за счет $2sp^2$- и 2*p*-АО-орбиталей (см. рис. 12) π- и π*-уровни будут находиться между σ- и σ*-уровнями.

Если образование МО происходит за счет атомных орбиталей p_y, то получаются такие же π и π* МО (как и при связывании за счет АО p_z) (см. рис. 11), но повернутые на 90° вокруг оси *x*.

Весьма важной характеристикой атомных и молекулярных орбиталей являются *узловые плоскости*. Узловой называется плоскость, разделяющая области орбитали, в которых Ψ имеет разные знаки. При этом на самой плоскости Ψ = 0. Для АО p_x — это плоскость *yz*, *x* = 0 (см. рис. 3); для АО p_y — плоскость *zx*, *y* = 0; для АО d_{xy} имеются две узловые плоскости — *x* = 0 и *z* = 0 и т. д. (см. рис. 5). В общем случае речь может идти и об узловых точках и узловых поверхностях. Чаще всего все эти понятия объединяют под общим термином — *узлы*.

Симметрия МО. Чаще всего в теории химической связи используют следующие операции симметрии (рис. 13).

1. Операция вращения вокруг оси связи на 180°. Символ операции — C_2 (рис. 13, *а*).

2. Операция отражения в зеркальной плоскости, проходящей через центр оси связи перпендикулярно ей. Символ операции — *G* (рис. 13, *б*).

3. Операция инверсии — *i*. Из любой точки граничной поверхности орбитали (рис. 13, *в*, точка *A*) через центр структуры (точка *C*) проводят прямую до пересечения с противоположной граничной поверхностью

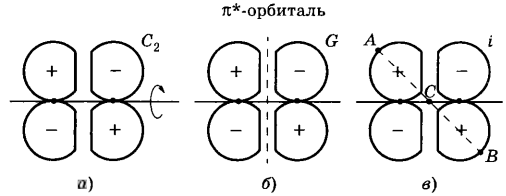


Рис. 13. Операции симметрии с молекулярной орбиталью π*: *а* — вращение вокруг оси связи на 180° (C_2); *б* — отражение в зеркальной плоскости, проходящей через центр оси связи (*G*); *в* — операция инверсии (*i*)

(рис. 13, *в*, точка *B*). Если знак орбитали при этом не изменяется, орбиталь считается симметричной по отношению к инверсии и обозначается индексом g (начальная буква слова gerade — четный), если знак орбитали меняется, то орбиталь считается антисимметричной по отношению к инверсии и обозначается индексом u (начальная буква слова ungerade — нечетный).

Для характеристики симметрии орбиталей или симметрии молекул в общем случае часто бывает достаточно двух или даже одной из трех перечисленных операций. Выбор их зависит от вида орбитали, вида молекулы или вида реакционного комплекса для каждого конкретного случая. Если для какой-то системы операции C_2 и *G* могут быть реализованы, то результат операции *i* будет зависеть от C_2 и *G*; если по обеим операциям система симметрична (*S*) или по обеим — антисимметрична (*A*), то по операции *i* она всегда симметрична (g), но если по одной из операций система *S*, а по другой *A*, то по *i* она всегда антисимметрична (u).

В табл. 3 приведены основные характеристики орбиталей относительно операций симметрии (см. рис. 7, 8, 9, 10).

Классификация молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали в зависимости от поставленной задачи целесообразно классифицировать по следующим основным признакам.

1. Классификация по симметрии относительно оси связи (операция — C_2). Соответственно этому признаку МО делятся на симметричные (*S*) относительно оси связи, называемые σ-орбиталями, и несимметричные (*A*), образующиеся из p_z- и p_y- АО при связывании по оси *x* и называемые π-орбиталями.

Таблица 3. **Основные характеристики орбиталей по операциям симметрии**

Орбиталь	Операция симметрии			Число узлов
	C_2	*G*	*i*	
σ	*S*	*S*	*g*	0
σ*	*S*	*A*	*u*	1
π	*A*	*S*	*u*	1
π*	*A*	*A*	*g*	2

2. Классификация по симметрии относительно центра молекулы (операция — *i*). Соответственно этому признаку МО делятся на четные (g) и нечетные (u).

3. Классификация по знаку «+» или «−» в функции ЛКАО $\Psi_A \pm \Psi_B$. Знак «+» соответствует связывающим орбиталям, обозначаемым σ или π, знак «−» — разрыхляющим орбиталям, обозначаемым σ* или π*.

4. Классификация по общим свойствам атомных орбиталей, из которых построена данная молекулярная орбиталь, или, что то же самое, по свойствам АО, в которые превращается данная МО при увеличении расстояния между атомами.

Это положение требует некоторого пояснения. Из рис. 14, *а*, на котором приведены способы образования МО, отчетливо видно, что нижняя связывающая МО образована из двух 1*s*-атомных орбиталей атомов A и B и она обозначается как σ_{1s}-орбиталь; верхняя разрыхляющая молекулярная орбиталь соответственно обозначается как σ^*_{1s} (рис. 14, *а*). Из рис. 14, *б* следует, что нижняя МО, образованная из двух p_x-орбиталей (связывание по оси *x*), должна иметь символ σ_{2p_x}, а верхняя — $\sigma^*_{2p_x}$. Продолжая аналогичные рассуждения, получим (рис. 14, *в*), что при взаимодействии $2p_z$ атомных орбиталей образуются π_{2p_z} и $\pi^*_{2p_z}$ молекулярные орбитали. Понятно, что аналогично (при повороте на 90°) могут быть получены и π_{2p_y} и $\pi^*_{2p_y}$ молекулярные орбитали. Этот тип классификации МО применяется весьма часто; особенно важен он для построения корреляционных диаграмм и электронных оболочек молекул.

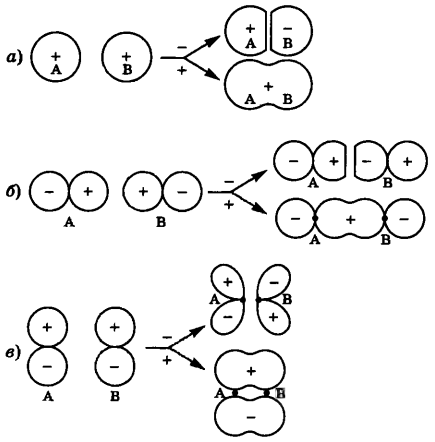


Рис. 14. **Схема образования молекулярных орбиталей из атомных орбиталей при завязывании связи и взаимные переходы орбиталей в системе объединенный атом — разделенные атомы**

Порядок МО по энергиям. Для МО, образованных из АО с главными квантовыми числами 1 и 2, порядок расположения их по энергиям можно рассчитать и определить с достаточной достоверностью. Этот порядок определяется следующим рядом:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{2p_y} \equiv \pi_{2p_z} < \pi^*_{2p_y} \equiv \pi^*_{2p_z} < \sigma^*_{2p} \ldots [1]$$

В связи с тем что орбитали σ_{2p} и π_{2p} имеют близкие значения энергии, они иногда могут меняться местами. Для МО, образованных из АО с $n = 3$ и более, порядок их по энергиям не так очевиден и применяется редко.

Условия эффективности метода ЛКАО при образовании молекулярных орбиталей. Выше в общих чертах было рассмотрено, каким образом из АО атомов A и B образуются МО ($\Psi = \Psi_A \pm \Psi_B$). Путем довольно несложных расчетов можно показать, что для того, чтобы комбинация Ψ_A и Ψ_B была эффективной, т. е. чтобы образовывалась реальная МО, должны выполняться следующие три условия.

1. Энергии комбинирующих атомных орбиталей Ψ_A и Ψ_B должны быть сравнимы по абсолютной величине. Например, для двух одинаковых атомов невозможно образование МО из 1*s* и 3*s* атомных орбиталей, так как $E_{1s} << E_{3s}$. Если это условие не выполняется, то при $E_{\Psi_A} >> E_{\Psi_B}$ МО имеет вид Ψ_A, а при $E_{\Psi_B} >> E_{\Psi_A}$ — вид Ψ_B.

2. Зарядовые облака Ψ^2_A и Ψ^2_B должны перекрываться. Это понятно, так как если перекрывания не будет, то энергия образующейся МО равна либо E_{Ψ_A}, либо E_{Ψ_B} и комбинация $\Psi = \Psi_A \pm \Psi_B$ не реализуется.

3. Комбинирующие АО Ψ_A и Ψ_B должны обладать одинаковой симметрией относительно оси связи. Это требование хорошо иллюстрируется рис. 15. Так, при сложении орбиталей $2p_z$ и 2*s* в образующейся МО связывание за счет перекрывания в верхней части фигуры положительных областей атомных функций полностью компенсируется разрыхлением за счет перекрывания точно такой же величины в нижней части фигуры атомных функций с разными знаками. В итоге молекулярная орбиталь имеет вид Ψ_B, а не $\Psi_A \pm \Psi_B$. В табл. 4 приведены некоторые эффективные и неэффективные комбинации АО в методе ЛКАО при связывании по оси *x*.

Таблица 4. **Эффективные и неэффективные комбинации АО**

Ψ_A	Ψ_B	
	эффективные с орбиталями	неэффективные с орбиталями
s	s, p_x, d_{x^2}	p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{z^2-y^2}$
p_x	s, p_x, d_{x^2}	p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{z^2-y^2}$
p_y	p_y, d_{xy}	s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2}, $d_{z^2-y^2}$
d_{xy}	p_y, d_{xy}	s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2}, $d_{z^2-y^2}$
$d_{z^2-y^2}$	$d_{z^2-y^2}$	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2}
d_{x^2}	s, p_x, d_{x^2}	p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{zy}, $d_{z^2-y^2}$

[1] Этот ряд дан без учета гибридизации. Для органических молекул уровни π_{2p} и π^*_{2p} будут расположены между уровнями σ_{2sp^2} и $\sigma^*_{2sp^2}$.

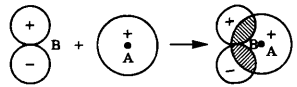


Рис. 15. Схема, показывающая невозможность комбинации атомных орбиталей с разными свойствами симметрии относительно оси связи

Направление оси связи по координате x и соответственно выбор $d_{z^2-y^2}$, d_{x^2}, а не $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}-орбиталей сделан из соображения удобства (сравните с рис. 5). Комбинации орбиталей p_z, d_{xz} и d_{yz} (в качестве Ψ_A) опущены в таблице, так как, за исключением соответствующих направлений по осям, для них все комбинации аналогичны рассмотренным орбиталям p_y и d_{xy} соответственно.

3. Правило непересечения

При составлении линейной комбинации двух волновых функций Ψ_1 и Ψ_2 (соответствующие им уровни энергии равны E_1 и E_2 и изменяются при изменении расстояния r между ядрами) мы получаем две новые возможные комбинации:

$$\Psi'_1 = C_{11}\Psi_1 + C_{12}\Psi_2; \quad \Psi'_2 = C_{21}\Psi_1 + C_{22}\Psi_2$$

и два новых уровня энергии E'_1 и E'_2. Правило непересечения гласит, что эти новые уровни энергии, соответствующие функциям с одинаковыми свойствами симметрии, не могут пересекаться при изменении r. Следовательно, при линейной комбинации функций Ψ_1 и Ψ_2 образующиеся функции Ψ'_1 и Ψ'_2 лежат на энергетической оси ниже и выше первоначальных уровней (рис. 16, *а*). Ранее говорилось, что энергия двухатомной молекулы зависит от межъядерного расстояния r. Естественно, что от r зависят

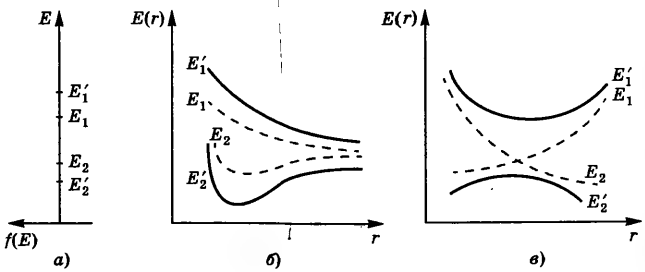


Рис. 16. Графическое изображение правила непересечения энергетических кривых одинаковых свойств симметрии

и величины E_1 и E_2 при значениях r, близких к длине связи между атомами. На рис. 16, *б* показано, как изменяются в зависимости от r величины E_1 и E_2 (пунктирные кривые) и соответственно E'_1 и E'_2 (сплошные кривые). Следует обратить внимание, что сплошные кривые обязательно расположены выше и ниже пунктирных кривых и не пересекаются ни с ними, ни друг с другом. Даже в том случае, когда уровни E_1 и E_2 пересекаются (рис. 16, *в*), энергетические кривые E'_1 и E'_2, полученные на их основе методом линейных комбинаций, никогда не могут пересечься. Внешне картина такова, что эти энергетические кривые как бы отталкиваются друг от друга (рис. 16, *в*).

Следует еще раз подчеркнуть, что рассмотренное здесь правило непересечения действует лишь для энергетических кривых, отвечающих волновым функциям одинаковой симметрии. Энергетические же кривые, соответствующие изменению энергий орбиталей с разной симметрией, независимы и могут пересекаться.

4. Корреляционные диаграммы

Применение метода ЛКАО позволяет найти наглядное соответствие между молекулярной орбиталью Ψ имеющейся молекулы А—В и атомными орбиталями Ψ_A и Ψ_B, из которых она образована. Представим себе, что два электрона, заселяющие орбиталь Ψ, являлись валентными электронами атомов А и В, которые эти атомы и предоставляли для образования связи А—В. Очевидно, что этим электронам соответствовали АО Ψ_A и Ψ_B. Не менее очевидно, что при удалении атомов А и В на достаточно большое расстояние связь А—В разрывается, МО перестает существовать и оба электрона оказываются на Ψ_A- и Ψ_B- орбиталях. Это, хотя и весьма грубое описание, помогает лучше понять как взаимную связь атомных и молекулярных орбиталей, так и общий подход теории молекулярных орбиталей и более ранних электронных теорий (Льюис, Ленгмюр) к образованию химической связи.

Корреляционная диаграмма для двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами. Для правильного понимания взаимосвязей орбиталей в простейших молекулах используют так называемые *корреляционные диаграммы*. На рис. 17 представлена корреляционная диаграмма для системы двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами. На ней показано изменение энергии орбиталей при переходе от системы двух невзаимодействующих атомов (разделенные атомы, на рис. 17 — справа) к условной, но реально недостижимой системе, где атомы А и В сливаются (объединенный атом, на рис. 17 — слева). Энергии реальных МО в молекуле А—В характеризуются точками пересечения энергетических кривых с пунктирной вертикалью. При построении диаграммы важно соблюдение правила непересечения — уровни одинаковой симметрии никогда не пересекаются. По этому поводу следует сделать лишь одно разъяснение. Не могут пересекаться уровни, которые имеют одинаковую симметрию по обеим основным операциям симметрии (C_2)—σ, π и (i)—g, u. Так, из рис. 17 видно, что уровни π_{2p} и σ^*_{2s} пересекаются, хотя они оба относятся к u-типу. То же относится и к возможности пересе-

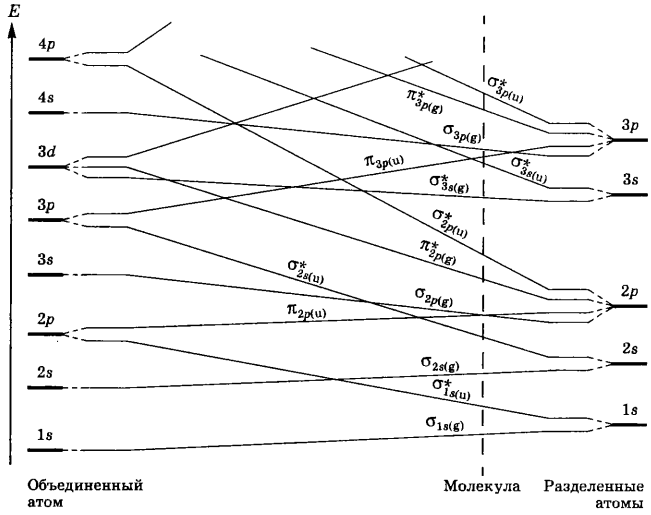


Рис. 17. Корреляционная диаграмма объединенный атом — разделенные атомы для двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами (уровни одинаковой симметрии не пересекаются, энергетическая шкала условна)

чения уровней σ_{2s} и σ^*_{1s}. Из рассмотренного ранее (см. рис. 14, *а*) видно, что при уменьшении межъядерного расстояния МО σ_{1s} переходит в 1*s*-орбиталь объединенного атома, а σ^*_{1s} в $2p_x$-орбиталь. Не менее очевидны превращения: $\sigma_{2p} \longrightarrow 3s$; $\sigma^*_{2p} \longrightarrow 4p_x$ (см. рис. 19, *б* и 22); π_{2p_z} и $\pi^*_{2p_z} \longrightarrow 3d_{xz}$ (см. рис. 19, *в* и 22).

Существенным для диаграмм такого вида является сохранение симметрии энергетических уровней в процессе сближения атомов от начала их взаимодействия (образование $\Psi_A \pm \Psi_B$) до слияния в условную систему — объединенный атом.

Так, атомные 2*s*-орбитали разделенных атомов при начале взаимодействия расщепляются согласно принципу ЛКАО на два типа молекулярных орбиталей, различающихся по симметрии: σ_{2s} (g) и σ^*_{2s} (u). Атомные 2*p*-орбитали аналогично расщепляются на четыре типа МО, различающихся по симметрии: $\sigma^*_{2p_x}(g)$, $\pi_{2p_y} \equiv \pi_{2p_z}$ (u), $\pi^*_{2p_y} \equiv \pi^*_{2p_z}(g)$, $\sigma^*_{2p_x}(u)$; индексы соответствуют взаимодействию по оси *x*. Этим расщеплением и объясняется наличие горизонтальных подуровней в правой части диаграммы на рис. 17. Подобным же образом при начале разъединения атомов системы «объединенный атом» его атомная орбиталь 2*s* переходит в σ_{2s} молекулярную орбиталь.

Атомные 2*p*-орбитали объединенного атома превращаются в молекулярные орбитали двух типов, различающихся по симметрии: $2p_x$ (u) $\longrightarrow$ $\longrightarrow \sigma^*_{1s}(u)$; а $2p_y$ (u) $\equiv 2p_z$ (u) $\longrightarrow \pi_{2p_y}(u) \equiv \pi_{2p_z}(u)$.

Атомные 3*d*-орбитали объединенного атома дают молекулярные орбитали трех типов симметрии: из $3d_{x^2}(g)$, из $3d_{xy}(g) \equiv 3d_{xz}(g)$ и из $3d_{z^2-y^2}(g) \equiv 3d_{yz}(g)$ соответственно. Из диаграммы на рис. 17 следует весьма важный вывод, что для двухквантовых ($n = 2$) атомных орбиталей системы «разделенные атомы» их связывающие АО коррелируют с соответствующими АО системы «объединенный атом», у которых главное квантовое число n тоже равно 2. Разрыхляющие же АО системы «разделенные атомы» коррелируют с АО системы «объединенный атом», у которых n на одну или две единицы больше ($n = 3$ или 4). Исключение составляет лишь σ_{2p}-орбиталь[1]; выше было сказано, что из-за близости ее энергии с энергией π_{2p}-орбитали они могут меняться местами.

Корреляционные диаграммы для двухатомной молекулы с разными ядрами. При построении корреляционных диаграмм для двухатомных молекул с разными ядрами должны соблюдаться те же основные правила, что и для молекул с одинаковыми ядрами:

а) основные условия возможности линейных комбинаций Ψ_A и Ψ_B: близость энергий, максимальное перекрывание и одинаковые свойства симметрии;

б) правило непересечения, согласно которому уровни одинаковой симметрии взаимно отталкиваются.

Отличие состоит лишь в том, что из-за отсутствия симметрии относительно центра молекулы теряют смысл символы *g* и u и что энергии АО одинаковых типов у разделенных атомов различаются. На рис. 18 приведена такая условная диаграмма. В этом случае МО могут быть построены из АО, относящихся к различным электронным оболочкам: для HCl, например, из АО H (1*s*) и Cl ($3p_x$), и поэтому для МО такого типа не могут быть применимы приведенные ранее полные обозначения (σ_{1s}, σ^*_{1s}, σ_{2p}, π^*_{2p} и т. п.). Малликен предложил применять следующие обозначения для МО молекул с разными ядрами:

$$(k)\,z\sigma < (k)y\sigma < z\sigma < y\sigma < x\sigma < w\pi < v\pi < u\sigma < (m)z\sigma \ldots$$
$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p} < \sigma_{3s} \ldots$$

(в нижнем ряду для лучшей ориентировки читателя приведены соответствующие полные обозначения).

Символ $z\sigma$ придается низшей по энергии орбитали σ-типа, следующая по энергии σ-орбиталь получает символ $y\sigma$ и т. д. Низшая по энергии π-орбиталь обозначается $w\pi$ (в том числе и все вырожденные орбитали), следующая — $v\pi$ и т. д. Для орбиталей оболочек *K* ($n = 1$) и *M* ($n = 3$) перед обозначением в скобках ставят индексы *k* и *m* соответственно. Для *L*-оболочки ($n = 2$), основной в связывании, индекс *l* опускается. Буквы *x*, *y*, *z*, ... в этой системе обозначений не связаны с декартовыми координатами, и их применение чисто условно.

Если в рассмотренной на рис. 17 корреляционной диаграмме молекулы с одинаковыми ядрами как σ_{2s}, так и σ^*_{2s}-МО коррелировали

[1] То же относится и к σ_{3p}- и π_{3p}-орбиталям.

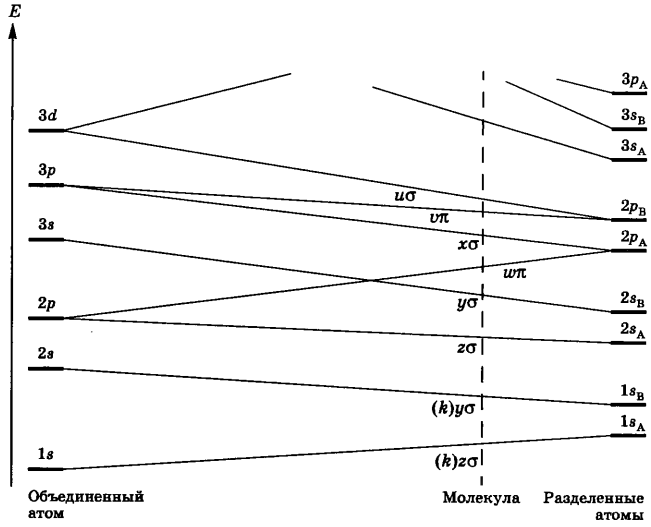


Рис. 18. Корреляционная диаграмма для двухатомной молекулы с разными ядрами (NO)

с одной и той же орбиталью $2s$ разделенных атомов, то в случае молекулы с разными ядрами МО σ_{2s} (2σ) коррелирует с АО $2s_A$ одного атома, а МО σ^*_{2s} ($y\sigma$) коррелирует с АО $2s_B$ другого атома (см. рис. 18).

Применение корреляционных диаграмм, безусловно, целесообразно во многих случаях, но не следует и переоценивать их значения. Эти диаграммы дают правильное представление об изменении энергии МО лишь в тех случаях, когда МО заняты одним электроном, что не очень часто наблюдается в реальных молекулах. Взаимное же отталкивание двух электронов часто очень сильно искажает сформулированные выше положения.

5. Электронные конфигурации простейших двухатомных молекул

Используя высказанные выше положения о схемах образования МО, сравнительно легко можно перейти к описанию электронного строения простых двухатомных молекул.

При образовании молекулы водорода $H + H = H_2$ оба электрона находятся на связывающей σ_{1s} молекулярной орбитали и конфигурация записывается так: $(\sigma_{1s})^2$ (индекс 2 означает, что орбиталь σ_{1s} заселена двумя электронами). Молекула, естественно, устойчива.

Легко понять, что электронная конфигурация молекулы гелия He_2 будет иметь вид $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$. В этом случае и связывающая (σ_{1s}), и разрыхляющая (σ^*_{1s}) орбитали заселены дважды. Выше (см. с. 602) уже было сказано, что разрыхляющая орбиталь (при $S > 0$) больше «разрыхляет», чем связывающая «связывает»; отсюда ясно, что молекула He_2 должна быть неустойчивой. В более тяжелых атомах внутренние оболочки обычно полностью заполнены и действие связывающих МО в них полностью компенсируется действием соответствующих разрыхляющих молекулярных орбиталей. В таких случаях с целью упрощения часто заменяют обозначение $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$ символом KK. Такое же упрощение допустимо и для других полностью заполненных оболочек, например LL. Образование молекулы Li_2 изображается следующим образом:

$$Li[1s^22s^1] + Li[1s^22s^1] \longrightarrow Li_2[KK(\sigma_{2s})^2]$$

Аналогично:

$$Na[1s^22s^22p^63s^1] + Na[1s^22s^22p^63s^1] \longrightarrow Na_2[KK\ LL(\sigma_{3s})^2]$$

$$F[1s^22s^22p^5] + F[1s^22s^22p^5] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow F_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(2p_x)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi^*_{2p_y})^2(\pi^*_{2p_z})^2]$$

или, применяя сокращенные обозначения:

$$F_2[KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(\upsilon\pi)^4]$$

В молекуле F_2 связывающее действие МО $(\sigma_{2s})^2$ [или $(z\sigma)^2$] нейтрализуется разрыхляющим действием $(\sigma^*_{2s})^2$ [или $(y\sigma)^2$]. То же относится к МО $(\pi_{2p_y})^2$ и $(\pi_{2p_z})^2$ [или $(w\pi)^4$], осуществляющим связывание, и к МО $(\pi^*_{2p_y})^2$ и $(\pi^*_{2p_z})^2$ [или $(\upsilon\pi)^4$], осуществляющим разрыхление. Следовательно, реальное связывание без компенсации разрыхлением осуществляется лишь одной двухэлектронной МО $(\sigma_{2p_x})^2$ — такая связь называется простой связью. Остальные 12 электронов валентной оболочки не принимают участия в образовании связи. Рассмотрим теперь, каким образом осуществляется связь в молекуле азота:

$$N[1s^22s^22p^3] + N[1s^22s^22p^3] \longrightarrow N_2[KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4]$$

$$\text{или } N_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(2p_x)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2]$$

Из этой схемы конфигурации видно, что связь осуществляется тремя связывающими электронными МО (два электрона σ-типа и две пары электронов π-типа) — такую связь называют тройной связью.

Рассмотрим несколько более подробно с этих позиций молекулу кислорода:

$$O\,[1s^22s^22p^4] + O[1s^22s^22p^4] \longrightarrow O_2[KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(\upsilon\pi)^2]$$

Из этой схемы и из рис. 19 видно, что связывание осуществляется двумя электронами σ_{2p_x}-орбитали и двумя электронами вырожденных π_{2p_y}- и π_{2p_z}-орбиталей. Связывающее же действие еще двух электронов этих ($w\pi$) орбиталей нейтрализуется действием двух разрыхляющих электро-

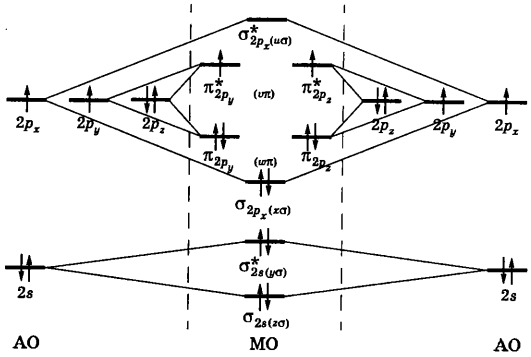


Рис. 19. Корреляционная диаграмма молекулы кислорода (*K*-оболочка не показана)

нов $\pi^*_{2p_y}$- и $\pi^*_{2p_z}$-орбиталей. Таким образом, связывание осуществляется двумя парами электронов (двойная связь).

На вырожденных $\pi^*_{2p_y}$- и $\pi^*_{2p_z}$-орбиталях (сокращенное обозначение $u\pi$) могут разместиться всего четыре электрона. Однако их только два, поэтому, согласно правилу Гунда, они должны разместиться по одному на каждой из вырожденных орбиталей; так как при этом они имеют параллельные спины, то молекула кислорода находится в так называемом *триплетном состоянии* (два неспаренных электрона с параллельными спинами)[1].

6. Метод свободного электрона

Построение молекулярных орбиталей для двухатомных молекул обычно не представляет серьезных трудностей. Однако при переходе к даже сравнительно простым органическим соединениям возникают осложнения, связанные со значительным увеличением числа атомов в молекуле. Принятым упрощением является отдельное рассмотрение π-электронной системы, особенно для сопряженных структур. Электронная структура полиенов — наиболее разработанная область полуэмпирической теории молекулярных орбиталей.

Для получения правильных волновых функций линейных сопряженных полиенов можно с успехом использовать так называемый *метод свободного электрона* (волновая функция частицы в одномерном ящике). Предположим, что π-электроны движутся в ящике длиной a, которая

[1] Если в молекуле два неспаренных электрона имеют антипараллельные спины, то такая электронная конфигурация называется *синглетной*.

равна длине сопряженной молекулы, с каждого конца увеличенной на 1/2 длины связи. Для гексатриена $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ a равно семи длинам связей. Волновые функции такой системы описываются формулой

$$\Psi = \sin(n\pi x/a),$$

где $n = 0, 1, 2, 3\ldots$; x — расстояние, на которое перемещается электрон при движении вдоль ящика.

Рассмотрим значения Ψ при изменении величин n и x. При $n = 0$ $\sin(0\pi x/a)$ также равен нулю и не является волновой функцией. Следовательно, самая низкая по энергии волновая функция Ψ_1 должна иметь $n = 1$. В этом случае в интервале изменения x от 0 до a функция $\sin(1\pi x/a)$ от 0 доходит до 1 при $x = a/2$ и снова уменьшается до 0, следовательно, Ψ_1 не имеет узлов (рис. 20, *а* — Ψ_1). Для $n = 2$ $\Psi_2 = \sin(2\pi x/a)$ и $2x/a$ изменяется от 0 до 2 (так как x меняется от 0 до a), отсюда значения Ψ_2 меняются от 0 до 1 (при $\pi/2$), снова до 0 (при π), до -1 (при $3\pi/2$) и до 0 (при 2π) (см. рис. 20, *а* — Ψ_2). Система имеет узел при $x/a = 0{,}5$ — в точке, соответствующей 3,5 длинам связей.

Таким же образом легко получить волновые функции и для других возможных МО: Ψ_3, Ψ_4, Ψ_5 и Ψ_6 (см. рис. 20, *а*) и число узловых точек на них. Связь энергии МО и число узлов легко представить себе следующим образом. Если придавать волнообразное движение упругому резиновому жгуту, закрепленному с одного конца, то чем большая энергия прилагается для возникновения колебаний, тем большее число узлов образуется на жгуте.

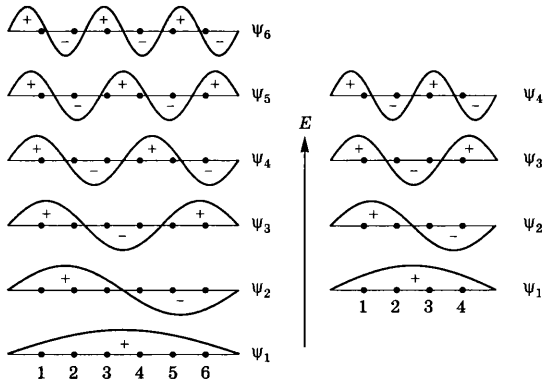


Рис. 20. Построение молекулярных орбиталей методом свободного электрона:
а — гексатриен; *б* — бутадиен

На рис. 20, *б* изображены соответствующие четыре МО для бутадиена: Ψ_1, Ψ_2, Ψ_2, Ψ_4.

Несвязывающие орбитали (*n*-орбитали, *non-bonding*). Выше рассматривались два типа МО: связывающие (σ и π) и разрыхляющие (σ* и π*), однако имеется еще и третий тип МО — несвязывающие орбитали. Из определения следует, что электроны на орбиталях этого типа не принимают участия в образовании связи.

Например, в молекуле HCl связывание осуществляется за счет электрона 1*s*-орбитали атома водорода и электрона $3p_x$-орбитали атома Cl. Однако в валентной оболочке атома Cl сохранились еще электроны орбиталей $(3s)^2$, $(3p_y)^2$, $(3p_z)^2$. Эти три двухэлектронные орбитали, по существу, не претерпели никакого изменения при переходе от атома Cl к молекуле HCl и относятся к несвязывающим орбиталям. Именно такая комбинация АО определяется следующим. Орбитали атома Cl 1*s*, 2*s*, 2*p* и 3*s* не могут комбинировать ни с одной из АО атома водорода вследствие значительно более низкого уровня энергии. Энергия 3*p*-орбиталей атома хлора уже выше и допускает комбинацию с 1*s*-орбиталью атома H; но из этих орбиталей только $3p_x$ подходит по соображениям симметрии относительно оси связи *x*.

Электроны, находящиеся на несвязывающих орбиталях описанного типа, называются *неподеленными электронами*. У молекулы NH_3 связывание атомов H и N осуществляется за счет 1*s*-орбиталей атома H и $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-орбиталей атома N, два же электрона 2*s*-орбитали атома азота занимают несвязывающую орбиталь[1].

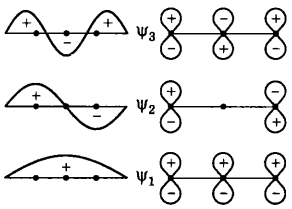


Рис. 21. Молекулярные орбитали аллильных систем:
Ψ_1 — связывающая;
Ψ_2 — несвязывающая;
Ψ_3 — разрыхляющая

Аналогично в молекуле HOH после связывания за счет $2p_x$- и $2p_y$-орбиталей атома кислорода с двумя атомами водорода электроны $(2s)^2$ и $(2p_z)^2$ остаются на двух несвязывающих орбиталях и образуют две неподеленные электронные пары.

Помимо описанных несвязывающих орбиталей, существует еще другой тип несвязывающих МО. Так, рассмотрим аллильную систему: аллильный катион, анион или радикал (рис. 21). Для моделей с тремя атомами, согласно методу свободного электрона, должно быть три МО: Ψ_1, Ψ_2 и Ψ_3. Первая из них связывающая и не имеет узла; Ψ_2 имеет узел на центральном атоме углерода, и, следовательно, атомные орбитали атома углерода не вносят никакого вклада в общую МО, атомные же орбитали крайних атомов углерода расположены слишком далеко друг от друга для какого-либо взаимодействия, и орбиталь оказывается несвязывающей. Наконец, третья МО Ψ_3 имеет два узла и является разрыхляющей орбиталью.

[1] Если не учитывается гибридизация.

В катионе дважды заселена лишь орбиталь Ψ_1; в радикале дважды заселена орбиталь Ψ_1 и один электрон находится на орбитали Ψ_2; в анионе орбитали Ψ_1 и Ψ_2 дважды заселены:

$$CH_2{=}CH{-}\bar{C}H_2 \longleftrightarrow \bar{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \quad \text{(анион)}$$

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \quad \text{(радикал)}$$

$$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \quad \text{(катион)}$$

В общем случае полиенов (где n — число сопряженных атомов углерода), если n — четное число, то имеется $n/2$ связывающих МО и $n/2$ разрыхляющих МО, если n — нечетное число, то имеется $(n-1)/2$ связывающих МО, $(n-1)/2$ разрыхляющих МО и одна несвязывающая МО.

Глава 2

Принцип сохранения симметрии молекулярных орбиталей

1. Формулировка принципа

Кратко принцип формулируется так: синхронные реакции проходят с сохранением симметрии молекулярных орбиталей (орбитальной симметрии).

При рассмотрении любой химической реакции можно всегда разделить ее на элементарные стадии, являющиеся синхронными процессами, поэтому принцип может быть, вообще говоря, применен ко всем реакциям без исключения. Как будет видно из дальнейшего подробного рассмотрения, по существу, основным в принципе является утверждение, что реакция проходит тем легче, чем больше сохраняется орбитальное связывание в процессе реакции. Этот фундаментальный принцип максимального связывания позволяет считать, что предлагаемая концепция имеет общий характер и сыграет в будущем весьма важную роль в развитии теоретической химии.

2. Реакции циклоприсоединения

Димеризация этилена. Рассмотрим простейший пример синхронной[1] реакции циклоприсоединения — реакцию образования циклобутана из двух молекул этилена. Очевидно, что эта синхронная реакция происходит лишь при определенной геометрии сближения двух молекул этилена; картина изображена на рис. 22. В этом процессе при достаточном сближении молекул, расположенных в параллельных плоскостях, π-орбитали двух молекул этилена начинают взаимодействовать между собой, превращаясь в конечном итоге в σ-орбитали молекулы циклобутана. При

[1] Такая реакция может, вообще говоря, проходить и не синхронно. Но в этом случае она не должна рассматриваться с таких позиций.

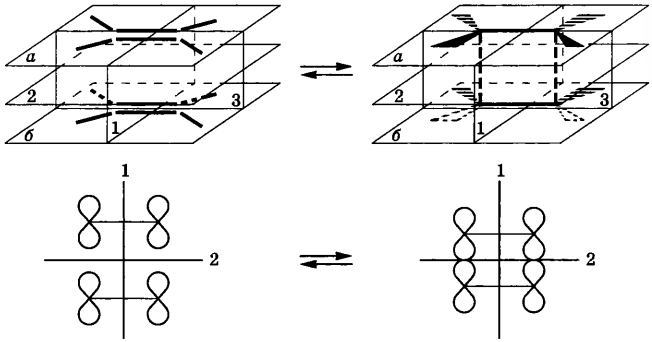


Рис. 22. Геометрия сближения двух молекул этилена при образовании молекулы циклобутана

рассмотрении процессов с точки зрения принципа сохранения орбитальной симметрии очень важно максимально упростить картину, сохранив, однако, ее наиболее важные физические черты.

В вышеприведенной реакции целесообразно оценивать изменения в симметрии и энергии, происходящие лишь с π-орбиталями молекул этилена при их превращении в соответствующие σ-орбитали (связи) молекулы циклобутана. Остальные σ-связи (орбитали) C—C и C—H как реагентов, так и продуктов реакции можно исключить из рассмотрения, ибо их симметрия не меняется в ходе реакции, а изменение гибридизации этих связей и незначительные изменения энергии не влияют на общее направление процесса.

Итак, первым этапом рассмотрения является выделение наиболее существенных связей реагентов и продуктов реакции и расположение этих связей (орбиталей) в соответствии с приблизительными величинами их энергетических уровней.

В этом плане рассматриваемая реакция изображена на рис. 23, где слева расположены энергетические уровни орбиталей реагентов, а справа — продуктов реакции. Естественно, что σ- и σ*-уровни разделены большим энергетическим промежутком, чем π- и π*-уровни. Определение числовых значений энергии уровней не очень принципиально для дальнейшего хода рассуждений[1], однако целесообразно придерживаться известных общих положений; так, условно можно принять, что:

$$\Delta E = (E_{\pi^*} - E_{\pi}) \approx 5 \text{ эВ}, \quad \text{а} \quad \Delta E = (E_{\sigma^*} - E_{\sigma}) \approx 10 \text{ эВ}.$$

Горизонтальная пунктирная линия на рис. 23 обозначает несвязывающий уровень.

[1] Порядок же их расположения крайне важен.

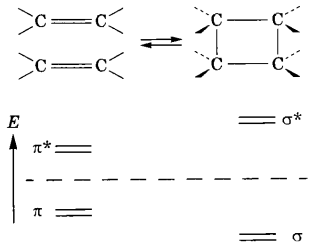


Рис. 23. Уровни энергий важнейших орбиталей при реакции образования циклобутана

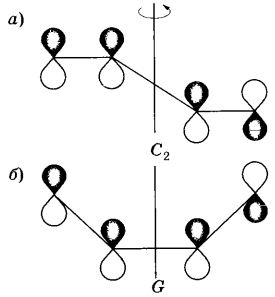


Рис. 24. Орбитали молекул бутадиена, не являющиеся молекулярными орбиталями:
а — *s-транс*-бутадиен;
б — *s-цис*-бутадиен

Второй тоже очень важный этап рассмотрения — это построение молекулярных орбиталей реагентов и молекулярных орбиталей продуктов реакции. Выражаясь точнее, не просто реагентов, а реагентов, начинающих взаимодействовать и уже связывающихся в реакционный комплекс; и не просто продуктов реакции, а продуктов реакции, начинающих в обратном процессе распадаться с образованием того же реакционного комплекса. Все это необходимо делать с учетом выделенных ранее наиболее существенных связей. При этом необходимо правильно выбрать и соответствующие элементы симметрии. Для рассматриваемой реакции это плоскости 1 и 2 — первая из них проходит через центр двойных связей обоих сближающихся молекул этилена, а вторая находится на равном расстоянии от плоскостей, в которых расположены молекулы этилена (см. рис. 22).

Прежде чем подойти к построению молекулярных орбиталей реагирующих систем и корреляционной диаграммы для них, следует обратить внимание и на следующий важный факт. Молекулярная орбиталь должна быть либо симметрична (S), либо антисимметрична (A) относительно любой операции симметрии для молекулы (см. гл. 1, разд. 2). Если построенная орбиталь не симметрична и не антисимметрична относительно какого-либо элемента симметрии, она не является молекулярной орбиталью системы.

Например, орбиталь *s-транс*-бутадиена[1], изображенная на рис. 24, *а*, не является его молекулярной орбиталью, так как при повороте на 180° вокруг оси, проходящей через центр молекулы (C_2), она не симметрична и не антисимметрична относительно этой операции (симметрична относительно атомов 2 и 3, но и антисимметрична относительно атомов 1 и 4).

[1] Здесь и далее зачерненные части волновых функций условно соответствуют отрицательному знаку; незачерненные — положительному.

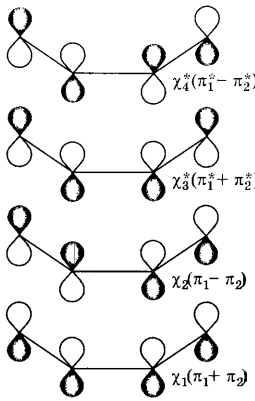


Рис. 25. Молекулярные орбитали *s-цис*-бутадиена

То же можно сказать и относительно орбитали *s-цис*-бутадиена, изображенной на рис. 24, *б*, она не симметрична и не антисимметрична относительно плоскости, проходящей через центр оси связи и перпендикулярно ей (*G*).

В качестве вспомогательного приема для лучшего понимания дальнейшего материала рассмотрим возможные пути построения молекулярных орбиталей *s-цис*-бутадиена. Первый путь — это рассмотренное взаимодействие всех четырех атомных *p*-орбиталей в различных вариантах с учетом основного правила симметричности либо антисимметричности, в данном случае относительно отражения в плоскости, проходящей через центр связи 2—3, перпендикулярно ей (операция *G*) (рис. 25). Второй путь — рассмотрение молекулы *s-цис*-бутадиена, как бы образованной при взаимодействии двух локализованных двойных связей (1—2 и 3—4).

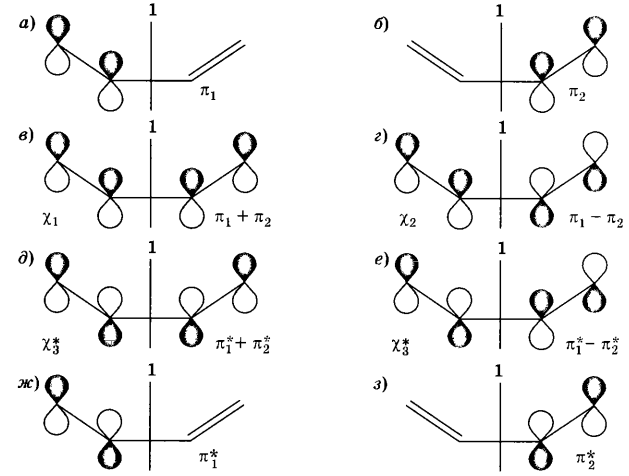


Рис. 26. Построение молекулярных орбиталей *s-цис*-бутадиена путем комбинации π_1- и π_2-функций

Функции π_1, π_1^* и π_2, π_2^* хорошо описывают изолированные двойные связи, однако для описания молекулы бутадиена они непригодны (рис. 26, *а*, *б*, *ж*, *з*), так как они не симметричны и не антисимметричны относительно плоскости 1. Рассмотрим в качестве молекулярных орбиталей линейные комбинации функций π_1, π_1^* и π_2, π_2^*. Эти комбинации $(\pi_1 \pm \pi_2)$ и $(\pi_1^* \pm \pi_2^*)$ удовлетворяют условиям симметрии и хорошо описывают молекулу *s-цис*-бутадиена (рис. 26, *в*, *г*, *д*, *е*). Легко видеть, что эти функции полностью идентичны молекулярным орбиталям, построенным путем взаимодействия четырех атомных *p*-орбиталей (сравни рис. 25 и 26, *в*, *г*, *д*, *е*), и, таким образом, оба пути построения молекулярных орбиталей правомерны.

Рассмотрим теперь возможность построения молекулярных орбиталей для сближающихся до начала взаимодействия двух молекул этилена (см. рис. 22). Локализованные π_1-, π_1^*- и π_2-, π_2^*-орбитали (рис. 27, *а*, *б*) непригодны для описания реакционного комплекса из двух молекул, так как они не симметричны и не антисимметричны относительно отражения в плоскости 2. Линейные же комбинации их $(\pi_1 \pm \pi_2)$ и $(\pi_1^* \pm \pi_2^*)$ и в этом случае удовлетворяют всем условиям симметрии и хорошо описывают комплекс из двух молекул (рис. 27, *в*, *г*, *д*, *е*). Связывающая комбинация $\pi_1 + \pi_2$ симметрична (S) относительно отражения в плоскости 1 и симметрична (S) относительно отражения в плоскости 2; поэтому сокращенный символ ее будет SS[1]. Аналогично связывающая комбинация $\pi_1 - \pi_2$ имеет символ SA, т. е. комбинация симметрична относительно плоскости 1 и антисимметрична относительно плоскости 2; разрыхляющая комбинация $\pi_1^* + \pi_2^*$ имеет символ AS, и разрыхляющая комбинация $\pi_1^* - \pi_2^*$ имеет символ AA. Эти символы «двойной» симметрии орбиталей оказываются очень важными при построении корреляционных диаграмм.

Так как для построения корреляционной диаграммы нам необходимо знать характеристики не только рассмотренных выше четырех молекулярных орбиталей реакционного комплекса $(\pi_1 \pm \pi_2$ и $\pi_1^* \pm \pi_2^*)$, но и тех орбиталей, в которые они превращаются в ходе реакции. Подобным же образом нужно проанализировать и начинающую распадаться молекулу циклобутана.

Выше уже говорилось о том, что при этой синхронной реакции π-связи молекул этилена переходят в σ-связи молекулы циклобутана. Соответствующие им орбитали σ_1 и σ_2 изображены на рис. 28, *а*, *б*. Однако изолированные σ_1- и σ_2-орбитали непригодны в качестве молекулярных орбиталей начинающей распадаться молекулы циклобутана, так как они не симметричны и не антисимметричны относительно плоскости 1. И в этом случае только их линейные комбинации $\sigma_1 \pm \sigma_2$ хорошо описывают начинающую распадаться молекулу и удовлетворяют условиям симметрии.

Связывающая орбиталь $(\sigma_1 + \sigma_2)$ симметрична относительно отражения в плоскости 1 и в плоскости 2 имеет символ SS (рис. 28, *в*), вторая

[1] Здесь понятие связывающей комбинации вводится на основании того, что образующие орбиталь $(\pi_1 + \pi_2)$ орбитали π_1 и π_2 являются связывающими орбиталями.

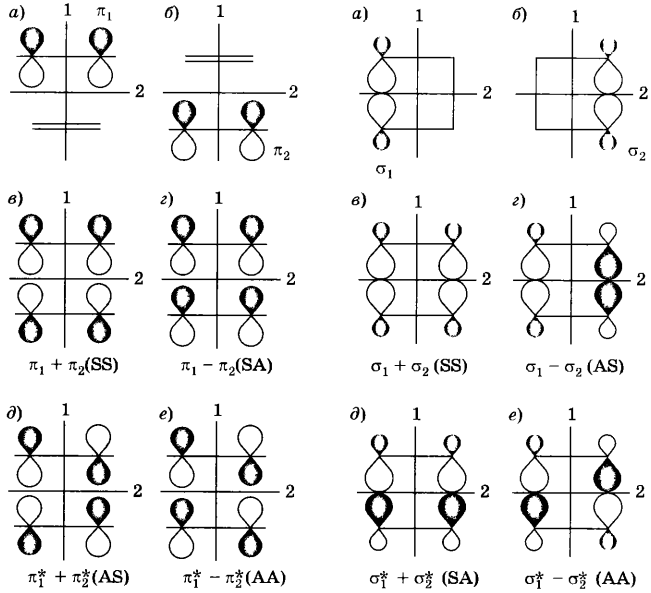


Рис. 27. Построение молекулярных орбиталей для переходного состояния двух сближающихся молекул этилена

Рис. 28. Построение молекулярных орбиталей для молекулы циклобутана, образовавшейся из двух молекул этилена

связывающая орбиталь ($\sigma_1 - \sigma_2$) антисимметрична относительно плоскости 1 и симметрична относительно плоскости 2 и имеет символ AS (рис. 28, *г*). Соответствующие разрыхляющие орбитали для молекулы циклобутана — это: ($\sigma_1^* + \sigma_2^*$) имеет символ SA (рис. 28, *д*) и ($\sigma_1^* - \sigma_2^*$) — символ AA (рис. 28, *е*).

Нужно специально отметить, что рассматриваемые нами молекулярные орбитали пригодны для рассмотрения лишь крайне упрощенных моделей, которые построены только для оценки реакции с точки зрения принципа сохранения орбитальной симметрии, иначе высказанное выше утверждение, что четыре МО ($\sigma_1 \pm \sigma_2$) и ($\sigma_1^* \pm \sigma_2^*$) хорошо описывают молекулу циклобутана, может вызывать недоразумение.

Теперь можно перейти к построению корреляционной диаграммы, связывающей орбитали реагентов с орбиталями продукта реакции. Область изменения энергии молекулярных орбиталей на корреляционной

диаграмме (рис. 29) представляет собой область переходного состояния реакции $2CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows$ циклобутан, и диаграмма дает существенную информацию об этой важной промежуточной области процесса.

Энергетические уровни, соответствующие рассмотренным нами на рис. 27 и 28 молекулярным орбиталям, изображены на рис. 29. Уровень (SS) находится несколько ниже, чем второй π-уровень (SA) (левая нижняя часть диаграммы на рис. 29), по следующим соображениям. Пока молекулы не взаимодействуют (расстояние между ними достаточно велико), уровни SS ($\pi_1 + \pi_2$) и SA ($\pi_1 - \pi_2$) вырождены, однако при достаточном сближении до начала взаимодействия молекулярная орбиталь SS ($\pi_1 + \pi_2$) находится ниже по энергии, так как имеет меньшее число узлов, чем орбиталь SA ($\pi_1 - \pi_2$). По тем же причинам МО ($\pi_1^* + \pi_2^*$) — AS лежит ниже, чем МО ($\pi_1^* - \pi_2^*$) — AA в левой верхней части диаграммы. Аналогичный подход применен и к парам σ- и σ^*-орбиталей в правой части диаграммы.

Изменение энергии уровней легко оценить, выяснив, является этот уровень связывающим или разрыхляющим (см. гл. 1), при движении вдоль координаты (пути) реакции.

Рассматривая уровень π (SS) в комплексе двух молекул этилена (нижний левый уровень на рис. 29), легко понять, что при сближении двух молекул этилена (движение по координате реакции слева направо) он становится связывающим и, следовательно, его энергия уменьшается. Применяя этот же подход к уровню π (SA), можно легко заметить, что данный уровень становится разрыхляющим при сближении молекул и, следовательно, его энергия возрастает.

Аналогично разрыхляющая π^* (AS)-орбиталь становится связывающей и ее энергия понижается, а разрыхляющая π^* (AA)-орбиталь становится разрыхляющей в области сближения молекул и ее энергия возрастает.

Проанализируем теперь точно так же молекулярные орбитали распадающейся молекулы циклобутана при движении по координате справа налево, т. е. при обратном процессе: распаде молекулы циклобутана на две молекулы этилена.

Оба σ-уровня (SS) и (AS) молекулы циклобутана (рис. 30 справа внизу) являются связывающими и, естественно, препятствуют движению по координате реакции; они при этом должны дестабилизироваться и их энергия повышаться. Напротив, оба σ^*-уровня (SA) и (AA) являются разрыхляющими и при разрыве связей молекулы циклобутана стабилизируются, т. е. при движении по координате реакции их энергия понижается.

Теперь мы можем соединить уровни одинаковой симметрии между собой[1] и получить полную корреляционную диаграмму, связывающую орбитали реагентов с орбиталями продуктов реакции (см. рис. 29).

Реакция димеризации этилена — очень удачный пример для построения корреляционной диаграммы, так как в этом случае наглядно видна

[1] Здесь все уровни имеют разные индексы «двойной» симметрии и правило непересечения можно не учитывать, но в общем случае это делать необходимо.

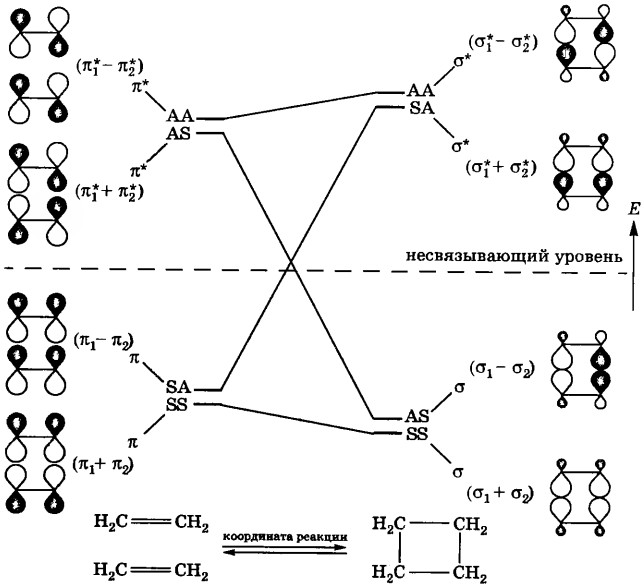


Рис. 29. Корреляционная диаграмма, показывающая связь орбиталей реагирующих веществ и орбиталей продуктов реакции при образовании молекулы циклобутана из двух молекул этилена

связь энергетических уровней орбиталей исходных и конечных веществ. В подавляющем большинстве других реакций этого нет, и при оценке корреляции уровней лучше формально использовать лишь символы симметрии и правило непересечения.

Необходимо особо обратить внимание на то, что связывающий уровень реагентов π (SA) коррелирует с разрыхляющим уровнем продукта реакции σ* (SA), и, наоборот, σ (AS) — связывающий уровень продукта реакции коррелирует с π* (AS) — разрыхляющим уровнем реагентов.

Из рассмотрения рис. 29 следует, что комплекс из двух молекул этилена в основном состоянии (по два электрона находятся на уровнях SS и SA) не может образовывать молекулу циклобутана в основном состоянии (по два электрона на уровнях SS и AS) без изменения орбитальной симметрии. Естественно, что и обратный процесс — превращение молекулы циклобутана в основном состоянии в две молекулы этилена в основном состоянии также невозможен без изменения орбитальной симметрии.

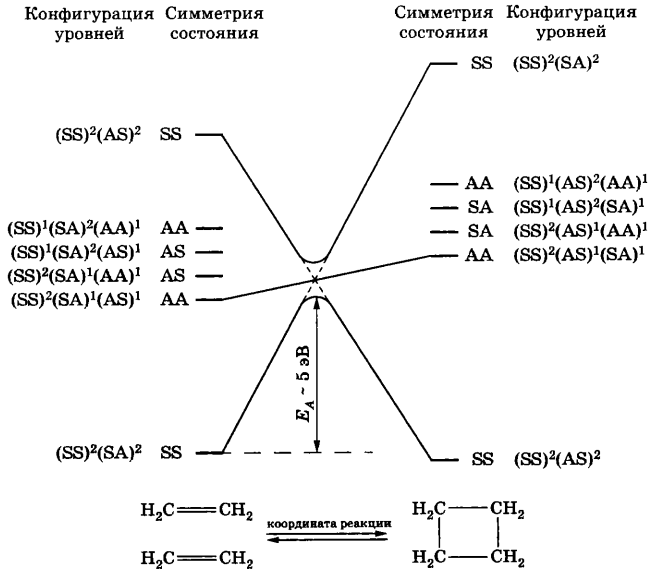


Рис. 30. Корреляционная диаграмма, показывающая связь электронных состояний реагентов и продуктов реакции при образовании циклобутана из этилена

Более подробно можно рассмотреть принцип с помощью корреляционной диаграммы электронных состояний реагентов и продуктов реакции (см. рис. 30).

Рассмотренная выше система обозначений давала информацию об отдельных орбиталях. Часто целесообразно использовать другую форму записи, отражающую симметрию состояния в целом (например, для реакционного комплекса двух молекул этилена). Для этой цели необходимо прежде всего рассмотреть заселенность электронами отдельных орбиталей для каждого состояния молекулы или реакционного комплекса. В комплексе из двух молекул этилена в основном состоянии на обоих π-орбиталях (SS и SA) находятся по два электрона (они дважды заселены) — это обозначается следующим образом — $(SS)^2(SA)^2$ (см. рис. 30 слева внизу). При возбуждении один электрон с высшей π-орбитали (SA) переходит на низшую π*-орбиталь (AS) и комплекс переходит в первое возбужденное состояние — $(SS)^2(SA)^1(AS)^1$. Второе возбужденное состоя-

ние обусловлено переходом одного электрона с высшей π-орбитали (SA) на высшую π*-орбиталь (AA) — $(SS)^2(SA)^1(AA)^1$ (см. также рис. 29).

Переход электрона с низшей π-орбитали (SS) на низшую π*-орбиталь (AS) дает третье возбужденное состояние — $(SS)^1(SA)^2(AS)^1$ и т. д. Дважды возбужденное состояние характеризуется переходом двух электронов с высшей π-орбитали (SA) на низшую π*-орбиталь (AS) — $(SS)^2(AS)^2$.

Тот же самый принцип очередности заселения орбиталей дает для молекулы циклобутана: $(SS)^2(AS)^2$ — основное состояние, $(SS)^2(AS)^1(SA)^1$ — первое возбужденное состояние, $(SS)^2(AS)^1(AA)^1$ — второе возбужденное состояние, $(SS)^2(SA)^2$ — дважды возбужденное состояние.

Для определения общей симметрии состояния необходимо поступать следующим образом.

Симметричной функции (S) придается математический символ (+1), антисимметричной функции (A) — соответственно — (−1). Общая симметрия состояния рассматривается как запись математического произведения соответствующих математических символов для каждого из электронов. Например, общая симметрия состояния $(SS)^2(SA)^2$ оценивается следующим образом (см. также рис. 27 и 28):

а) относительно плоскости 1 (учитываются только левые буквы в двухбуквенном обозначении симметричности функции). Подставив обозначение значения +1 вместо S или −1 вместо A в запись конфигурации уровня, получим $(+1)^2(+1)^2 = +1$, или S;

б) относительно плоскости 2 (учитываются только правые буквы в двухбуквенном обозначении симметричности функции). Подставив соответствующие значения +1 и −1, получим: $(+1)^2(-1)^2 = +1$, или S.

Следовательно, общая симметрия состояния $(SS)^2(SA)^2$ будет SS.

Точно так же уровень $(SS)^1(SA)^2(AA)^1$ будет иметь следующую симметрию состояния: по плоскости 1 — $(+1)(+1)^2(-1) = -1$ или A; по плоскости 2 — $(+1)(-1)^2(-1) = -1$ или A; общая симметрия состояния — AA. Общая симметрия состояния всех уровней, выведенная подобным образом, приведена на рис. 30.

Из диаграммы на рис. 30 следует, что коррелировать между собой должны основной уровень комплекса из двух молекул этилена $(SS)^2(SA)^2$ с дважды возбужденным уровнем молекулы циклобутана $(SS)^2(SA)^2$; основной уровень молекулы циклобутана $(SS)^2(AS)^2$ с дважды возбужденным уровнем комплекса — $(SS)^2(AS)^2$. Но в связи с правилом непересечения уровни одинаковой симметрии не могут пересечься, они как бы взаимно отталкиваются, и реально основное состояние комплекса коррелирует с основным состоянием молекулы циклобутана. В этом случае нужна очень большая энергия активации (горб на нижней энергетической кривой). Этот энергетический барьер, обусловленный симметрией, по величине близок к половине энергии перехода двух электронов со связывающей на разрыхляющую орбиталь ~ 5 эВ (500 кДж/моль) — это очень большая величина, и процесс плохо идет даже при высоких температурах (реакция запрещена по симметрии). В то же время из той же диаграммы на рис. 30 следует, что первое возбужденное состояние комплекса — $(SS)^2(SA)^1(AS)^1$ непосредственно коррелирует с первым возбужденным состоянием молекулы циклобутана $(SS)^2(SA)^1(AS)^1$. Для этого состояния не существует барьера, обусловленного симметрией, и этот процесс очень легко проходит при фотохимическом возбуждении, с помощью которого произошел переход одного электрона в комплексе с π-уровня (SA) на π*-уровень (AS) (реакция разрешена по симметрии).

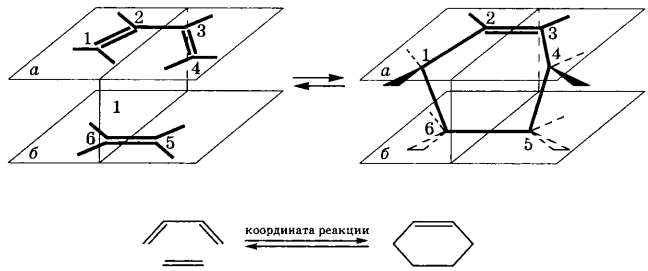


Рис. 31. Геометрия сближения молекул бутадиена и этилена при реакции Дильса — Альдера

Общий вывод, вытекающий из анализа орбитальной симметрии процесса $2(CH_2{=}CH_2) \rightleftarrows$ циклобутан, термический процесс не должен происходить, а фотохимическая реакция должна идти легко — этот вывод хорошо подтверждается экспериментом.

Циклоприсоединение этилена к бутадиену (*реакция Дильса — Альдера*). Очень часто корреляционные диаграммы реакций, даже относящихся к одному и тому же типу, довольно сильно отличаются друг от друга.

Рассмотрим в простейшем варианте реакцию Дильса — Альдера на примере взаимодействия *s-цис*-бутадиена с этиленом, приводящую к циклогексену; и обратный процесс распада циклогексена до этилена и бутадиена. Как и рассмотренное выше образование циклобутана из этилена — это синхронная[1] реакция циклоприсоединения.

На рис. 31 приведена геометрия сближения реагирующих молекул при синхронном акте образования циклогексена. В процессе реакции при достаточном сближении молекул π-орбиталь этилена начинает взаимодействовать с молекулярной орбиталью *s-цис*-бутадиена, результатом чего является возникновение двух новых σ-связей молекулы циклогексена и образование новой π-орбитали в положении 2—3 (см. рис. 31).

Максимально упрощая процесс, целесообразно рассмотреть изменения, происходящие лишь с π- и π*-орбиталями этилена и молекулярными орбиталями *s-цис*-бутадиена (см. рис. 25) в исходных молекулах орбиталей и σ-, σ_1^*-, σ_2-, σ_2^* и π- и π*-орбиталями образующейся молекулы циклогексена.

[1] Как и в случае димеризации этилена, в определенных условиях процесс может протекать и не синхронно.

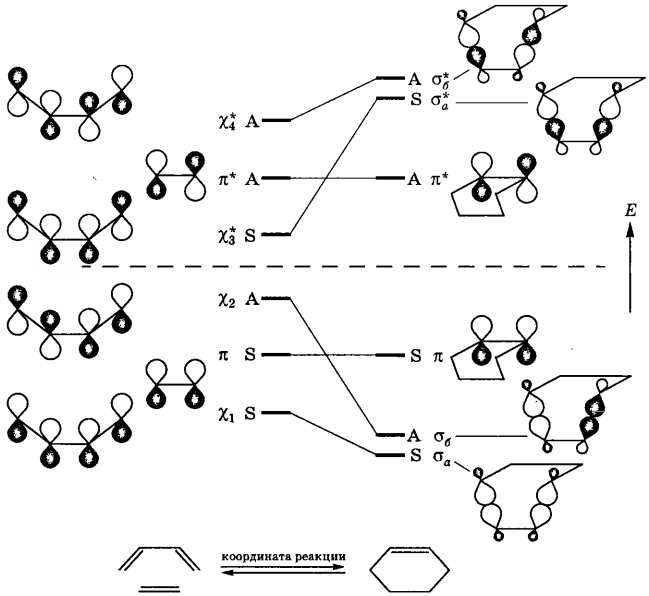


Рис. 32. Корреляционная диаграмма, показывающая связь орбиталей реагирующих веществ и орбиталей продуктов реакции при образовании циклогексена из бутадиена и этилена

Единственным разумным элементом симметрии процесса является плоскость 1, рассекающая оба реагирующих компонента пополам (см. рис. 31), относительно которой можно говорить о симметричности и антисимметричности всех выделенных нами орбиталей или их некоторых линейных комбинаций. В качестве молекулярных орбиталей для реагирующих молекул бутадиена и этилена подходящими являются их молекулярные орбитали χ_1; χ_2; χ_3^*; χ_4^* молекулы бутадиена (см. рис. 25) и π- и π^*-орбитали молекулы этилена, так как эти орбитали являются симметричными или антисимметричными относительно плоскости 1 (см. рис. 31 и 32); их символы (S) или (A) приведены на том же рис. 32. Энергетические уровни этих шести МО (три основных уровня: χ_1, π и χ_2 и три возбужденных: χ_3^*; π^* и χ_4^*) расположены на рис. 32 слева; уровень π расположен между энергетическими уровнями χ_1 и χ_2 условно, и это не влияет на дальнейшее обсуждение (так же условно и расположение уровня π^*).

Для продукта реакции — циклогексена подходящими молекулярными орбиталями являются π- и π^*-орбитали двойной связи в положении 2—3 и линейные комбинации: $(\sigma_1 + \sigma_2) = \sigma_a$; $(\sigma_1 - \sigma_2) = \sigma_\delta$; $(\sigma_1^* + \sigma_2^*) = \sigma_a^*$ и $(\sigma_1^* - \sigma_2^*) = \sigma_\delta^*$, возникающие в процессе реакции σ_1- и σ_2-связей. Пригодность именно этих π-орбиталей и перечисленных линейных комбинаций (точно так же, как ранее в случае реакции $2(CH_2{=}CH_2) \rightleftarrows$ циклобутан) определяется их симметричностью или антисимметричностью относительно плоскости 1. Так как симметрия данной реакции оценивается лишь относительно одного элемента симметрии, понятно, что и символ симметричности или антисимметричности содержит только одну букву (S) или (A).

Сравнительное расположение энергетических уровней молекулярных орбиталей циклогексена (см. рис. 32 справа) определяется общими положениями: π- и π^*-орбитали между σ- и σ^*-орбиталями; σ_a-уровень немного ниже, чем σ_δ-уровень; так как число узлов у σ_δ-уровня больше (по той же причине σ_a^*-уровень расположен несколько ниже, чем σ_δ^*-уровень)[1].

В рассматриваемой реакции значительно труднее уловить физический смысл корреляции отдельных уровней, чем это было в случае корреляции уровней при димеризации этилена.

Подробный анализ симметрии этой системы довольно сложен и не нагляден, и целесообразнее проводить корреляции по формальным признакам симметрии с учетом правила непересечения (см. рис. 32). Так, низшая МО χ_1 *s-цис*-бутадиена (S) непосредственно коррелирует с низшей МО σ_a $(\sigma_1 + \sigma_2)$ циклогексена (S); помимо формальной S ⟷ S-корреляции, можно принять во внимание сохранение положения знаков долей орбиталей у 1 и 4 атомов углерода в исходной и конечной системе. По тем же признакам целесообразно провести корреляцию между орбиталями χ_2 и σ_δ (A ⟷ A); и в этом случае сохраняется положение знаков долей орбиталей.

Менее наглядной является корреляция между молекулярной орбиталью π этилена (S) и МО π циклогексена (S). Эту корреляцию можно в какой-то степени пояснить следующим образом. Известно общее правило квантовой механики, что если взаимодействуют (смешиваются) два уровня разной энергии, то уровень с меньшей энергией при смешении с уровнем более высокой энергии становится более связывающим, а уровень более высокой энергии при смешении с уровнем более низкой энергии — более разрыхляющим. Это хорошо иллюстрируется образованием связи C—H (рис. 33). Из рисунка видно, что уровень 1*s* (H), при-

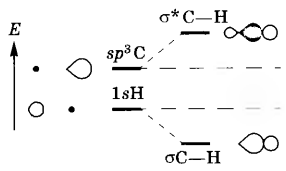


Рис. 33. Изменение энергии уровней sp^3C и 1*s*H при образовании связи C—H

[1] Сравнительное расположение энергетических уровней орбиталей весьма важно, так как в противном случае может быть искажен смысл правила непересечения.

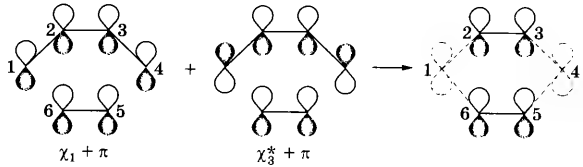


Рис. 34. Схема образования условной молекулярной орбитали переходного состояния при реакции бутадиена с этиленом

мешивая более высокий уровень sp^3 (C), становится более связывающим уровнем, а уровень sp^3 (C), примешивая более низкий уровень 1*s* (H), — более разрыхляющим уровнем.

В общем случае, если взаимодействуют более чем два уровня, их смешения рассматривают как наложение парных взаимодействий.

Рассмотрим теперь для нашей реакции смешение π-уровня этилена с χ_1- и χ_3^*-уровнями *s-цис*-бутадиена (все уровни одинаковой симметрии — см. рис. 32). В случае $(\chi_1 + \pi)$-взаимодействия (рис. 34) уровень π стал более разрыхляющим (величины их энергий см. рис. 32), а в случае $(\chi_3^* + \pi)$-взаимодействия уровень π стал более связывающим. Наложение этих парных взаимодействий приводит к структуре условного переходного состояния, в котором π-орбитали у атомов 1, 4 начинают исчезать, у атомов 2 и 3 — усиливаться, а у атомов 5 и 6 — несколько ослабевать. Так как в случае $\chi_1 + \pi$ уровень π становился более разрыхляющим, а в случае $\chi_3^* + \pi$ — более связывающим, в условном переходном состоянии (см. рис. 34) π- взаимодействия 1—2; 3—4; 1—6 и 4—5 имеют в равной степени связывающий или разрыхляющий характер. В этой модели переходного состояния уже проявляется корреляция π-уровня этилена и π-уровня циклогексена, ибо в ней, по существу, уже нельзя различить, какой из реагирующих частиц принадлежат «исчезающие» диеновые орбитали.

Принцип построения корреляционной диаграммы, связывающей электронные состояния реагентов и продукта реакции, в общем точно такой же, как и при построении корреляционной диаграммы электронных состояний реакции: этилен $\rightleftarrows$ циклобутан (см. рис. 30). Основной уровень реагентов — $(\chi_1)^2(\pi)^2(\chi_2)^2$; в нем шесть электронов содержатся по два на трех основных молекулярных орбиталях χ_1, χ_2 и π. Символ симметрии этого состояния (S) выводится так же, как это было сделано ранее на рис. 30 — $(+1)^2(-1)^2(+1)^2 = +1$, или (S) (рис. 35). Следующий по энергии — первый возбужденный уровень — $(\chi_1)^2(\pi)^2(\chi_2)^1(\chi_3^*)$ возникает при переходе одного электрона с высшей занятой МО χ_2 на низшую свободную МО χ_3^*, он имеет символ A $(+1)^2(+1)^2(-1)(+1) = -1$ или (A). При других переходах возникают следующие возбужденные уровни, расположенные в порядке возрастания энергии на р `5 слева, их символы симметрии приведены там же.

Аналогично записываются электронные конфигурации и выводится симметрия состояния (A) или (S) для уровней продукта реакции — циклогексена (рис. 35, справа).

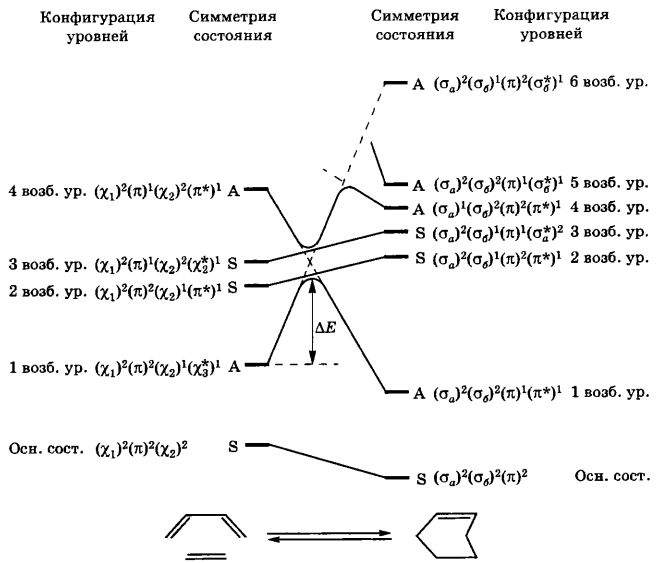
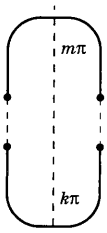


Рис. 35. Корреляционная диаграмма, показывающая связь электронных состояний реагентов и продуктов реакции при образовании циклогексена из бутадиена и этилена

Из диаграммы электронных состояний на рис. 35 следует, что основные состояния $(\chi_1)^2(\pi)^2(\chi_2)^2$ и $(\sigma_a)^2(\pi)^2(\sigma_\delta)^2$ непосредственно коррелируют между собой и, следовательно, реакция легко проходит термически без большой энергии активации. Первое возбужденное состояние этилендиенового комплекса должно коррелировать с 6-м возбужденным состоянием циклогексена; однако правило непересечения приводит к корреляции его с 1-м возбужденным состоянием циклогексена, но с преодолением значительного энергетического барьера (горб ΔE на энергетической кривой). Отсюда следует вывод, что реакция легко проходит термически и не проходит при фотохимическом возбуждении. Этот общий вывод подтверждается экспериментом. Остальные корреляции электронных состояний приведены на рис. 35.

Общие правила для реакций циклоприсоединения. В общем случае реакций циклоприсоединения система из m π-электронов реагирует с системой из k π-электронов с образованием новых двух σ-связей (реакция типа $2\pi \rightleftarrows 2\sigma$). Тогда, если в реакции сохраняется основ-



зеркальная плоскость

$m + k = 4n + 2$ — термически
$m + k = 4n$ — фотохимически

Рис. 36. Общая схема электроциклических межмолекулярных реакций типа $2\pi \rightleftarrows 2\sigma$

ная плоскость симметрии, существует только два типа корреляционных диаграмм (рис. 36).

1. Диаграммы, похожие на диаграмму для реакции Дильса—Альдера, в которых превращения разрешены по симметрии в основном состоянии и запрещены по симметрии в возбужденном состоянии (корреляция: связывание $\rightleftarrows$ связывание).

2. Диаграммы, похожие на диаграмму для димеризации этилена, в которых превращения запрещены по симметрии в основном состоянии и разрешены по симметрии в возбужденном состоянии (корреляции: связывание $\rightleftarrows$ разрыхление).

Если $m + k = 4n + 2$, где n — целое число 1, 2, 3, ..., то процесс будет легко протекать термически, если же $m + k = 4n$, то процесс будет протекать при фотохимическом возбуждении.

Общие требования к построению корреляционных диаграмм. Построение корреляционных диаграмм является довольно сложным и нетривиальным этапом рассмотрения процесса с точки зрения орбитальной симметрии, и полезно еще раз сформулировать основные требования для его правильной реализации, указав на типичные ошибки, происходящие при этом.

1. При рассмотрении реакций, проходящих с менее симметричными агентами, чем в рассмотренных выше примерах, целесообразно упростить модель, сведя ее к более симметричной. Например, бутен-1 в реакциях циклоприсоединения рассматривать как этилен (C_2H_5—CH=CH_2 ≡ H_2C=CH_2); изопрен — рассматривать как бутадиен (H_2C=C(CH_3)—CH=CH_2 ≡ H_2C=CH—CH=CH_2). Такое упрощение необходимо проводить всегда, если заместители не имеют π-электронов или n-электронов, взаимодействующих с участвующими в реакции связями. В последнем случае замена не всегда возможна, так как эти группы или гетероатомы могут осложнить процесс из-за включения в него несвязывающих электронов или незанятых орбиталей заместителей.

2. Если процесс состоит из нескольких одновременно происходящих независимых синхронных реакций, то каждая из них должна анализироваться отдельно. Иначе возможен случай, что наложение запрещенных и независимых процессов приведет к неверному выводу о разрешенности комбинированной реакции. Так, например, реакцию одностадийного превращения циклооктатетраена в кубан (рис. 37) необходимо свести к рассмотрению двух аналогичных и независимых процессов превращения π-связей 3, 4 и 7, 8 в циклобутановый фрагмент — 3, 4, 7, 8 — кубана и π-связей 1, 2 и 5, 6 в другой циклобутановый фрагмент — 1, 2, 5, 6. Из такого рассмотрения ясно, что задача эквивалентна задаче о димеризации этилена и термический процесс запрещен по симметрии.

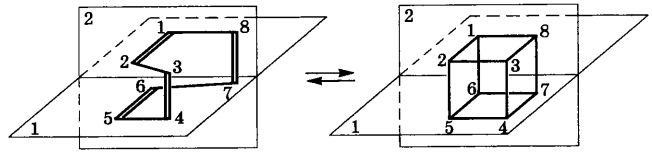


Рис. 37. Образование кубана из циклооктатетраена

3. Используемые в анализе элементы симметрии должны обязательно пересекать связи, разрывающиеся или образующиеся в процессе реакции. Если же это не так, то корреляционная диаграмма необоснованна и, как правило, приводит к выводу (хотя и не всегда верному), что реакция разрешена по симметрии.

Если по отношению к выбранному элементу симметрии все (именно все) рассматриваемые орбитали симметричны или все антисимметричны, то этот элемент симметрии непригоден для анализа, так как в этом случае анализ приведет к обязательному разрешению реакции (что, естественно, не всегда верно).

4. Необходимо весьма точно определить включаемые в корреляционную диаграмму и участвующие в реакции π-, σ- и n-орбитали. При этом следует использовать общее правило, гласящее, что числу уровней каждого типа симметрии слева на диаграмме должно соответствовать такое же число уровней справа. Во всех случаях π- и σ-уровням обязательно соответствуют π*- и σ*-уровни, следует помнить, что для n-орбиталей это не так.

Например, при рассмотрении процесса распада циклопентенона до бутадиена и оксида углерода(II) нужно рассматривать изменения следующих орбиталей (рис. 38).

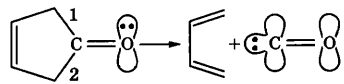


Рис. 38. Схема распада циклопентенона до бутадиена и оксида углерода(II)

В циклопентеноне: π- и π*-орбитали двойной связи углерод—углерод; σ_1-; σ_2-; σ_1^*- и σ_2^*-орбитали рвущихся углерод-углеродных связей 1 и 2; n-орбиталь атома кислорода (всего семь уровней).

В продуктах реакции: χ_1-, χ_2-, χ_3^*-, χ_4^*-орбитали бутадиена, вновь образующуюся π-орбиталь[1] и соответствующую ей π*-орбиталь молекулы оксида углерода(II) и, наконец, n-орбиталь атома углерода в той же молекуле (всего семь уровней).

[1] В молекуле CO имеется одна σ-орбиталь, две π-орбитали [одна из них носит донорно-акцепторный характер ($C^{+}\equiv O^{-}$)] и n-орбиталь атома углерода со свободной парой электронов.

3. Электроциклические реакции

Реакция превращения циклобутена в бутадиен. Электроциклическими реакциями называются обратимые процессы, при которых n-еновая ациклическая система замыкается в цикл с образованием σ-связи между крайними sp^2-атомами исходной ациклической системы. Простейшим примером реакции этого типа является обратимая реакция превращения *s-цис*-бутадиена в циклобутен. Так как конечным результатом этого процесса является превращение π-связи в новую σ-связь, реакция называется также реакцией (π – σ)-типа.

Можно представить себе процесс такого типа на примере обратимой реакции превращения циклобутена в бутадиен следующим образом (рис. 39).

Началом процесса является поворот лопастей σ-связи циклобутена в положении 1—4 (стадия 1); при этом одновременно начинает происходить регибридизация ($sp^3 \longrightarrow p$) этих орбиталей и атомы 1, 4 начинают расходиться. На стадии 2 этот процесс продолжается и модель уже больше похожа на бутадиен, чем на циклобутен. После окончания процесса регибридизации и окончательного расхождения атомов 1, 4 образуется бутадиен. Легко понять, что обратный процесс превращения бутадиена в циклобутен начинается с поворота крайних лопастей π-связей и начала сближения атомов 1, 4; при этом начинается и регибридизация ($p \longrightarrow sp^3$) этих орбиталей (стадия 3); продолжение процесса приводит к модели, уже более похожей на циклобутен (стадия 2), и наконец, реакция заканчивается образованием циклобутена (стадия 1).

Процесс разрыва σ-связи циклобутена и завязывание связи между крайними лопастями π-связей молекулы циклобутена может проходить двумя различными способами (рис. 40). Если поворот обоих лопастей происходит в одну сторону — процесс называют *конротаторным*, а если в разные стороны — *дисротаторным*. Первый характеризуется сохранением в процессе реакции оси симметрии второго порядка (C_2), второй — сохранением плоскости симметрии (G), как это изображено на рис. 40. Эти различия оказываются принципиальными (это показано в дальнейшем) в связи с тем, что соответствующие уровни характеризуются разными символами симметрии при конротаторном и дисротаторном процессах.

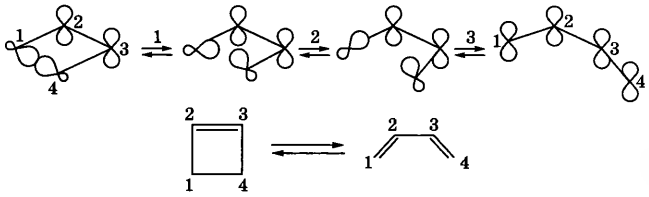
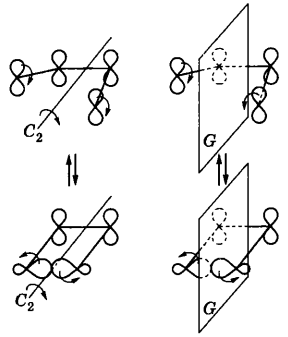


Рис. 39. Превращение π-орбитали в σ-орбиталь и обратно при реакции бутадиен ⇄ циклобутен

Разумеется, что для самого бутадиена оба процесса неразличимы, однако, если в реакции участвуют дизамещенные 1,4-бутадиены и 3,4-циклобутены, относящиеся к определенному стереохимическому ряду, эти различия легко уловить.

При нагревании до 120 °С диметилового эфира *цис*-1-циклобутендикарбоновой-3,4 кислоты образуется чистый диметиловый эфир *цис-транс*-1,3-бутадиендикарбоновой-1,4 кислоты. Такой стереоспецифичный процесс мог произойти только в том случае, если повороты концевых групп происходили конротаторным путем, указанным на рис. 41, *а*. Дисротаторные переходы привели бы к другим изомерам (см. рис. 41, *б* и 41, *в*).

Точно так же проходит процесс термического раскрытия колец *транс*- и *цис*-диметилциклобутенов (рис. 42). При конротаторном раскрытии *цис*-изомера вне зависимости от направле-



Конротаторный переход | Дисротаторный переход

Рис. 40. Дисротаторные и конротаторные переходы в обратимой реакции *s-цис*-бутадиен ⇄ циклобутен

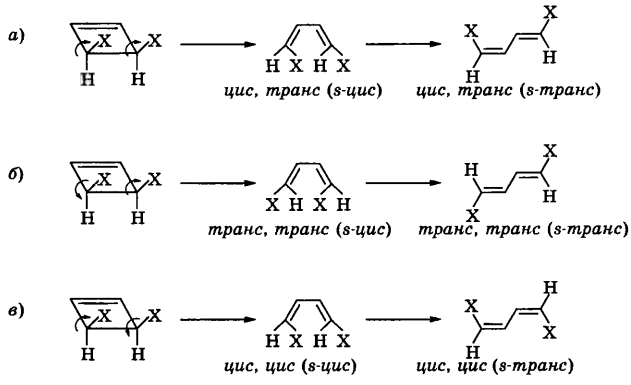


Рис. 41. Термическое превращение эфира *цис*-1-циклобутендикарбоновой-3,4 кислоты в эфир 1,3-бутадиендикарбоновой-1,4 кислоты:
а — конротаторный переход; *б* — дисротаторный внутрь;
в — дисротаторный наружу

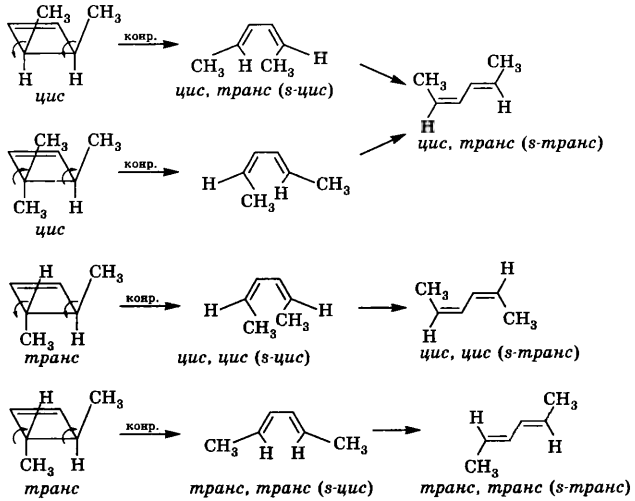


Рис. 42. Стереохимические превращения в ряду диметилциклобутенов при раскрытии кольца

ния возникает один и тот же *цис, транс*-диметилбутадиен. При раскрытии *транс*-изомера, в зависимости от направления конротаторного процесса, могли образоваться *цис, цис*- и *транс, транс*-изомеры. Но первый из них не образуется из-за стерических препятствий при реализации промежуточного *цис, цис*(*s-цис*) диметилбутадиена (см. рис. 42), и реакция приводит только к *транс, транс*-(*s-транс*)изомеру.

Рассмотрим построение корреляционной диаграммы для этой реакции. В качестве молекулярных орбиталей реагента (бутадиен) пригодны четыре МО бутадиена χ_{1-4} (две основные χ_1 и χ_2 и две возбужденные χ_3^* и χ_4^*); их символы симметрии относительно G (дисротаторный переход) и относительно C_2 (конротаторный переход) приведены в центральной части рис. 43[1].

В качестве молекулярных орбиталей продукта реакции (циклобутен) целесообразно выбрать две π-орбитали (π и π*) и две σ-орбитали (σ и σ*), образующиеся при процессе реакции. Символы симметрии этих орбиталей приведены для конротаторного процесса в левой части рис. 43, а для дисротаторного — в его правой части.

[1] Разные символы для одних и тех же орбиталей — из-за разных операций симметрии.

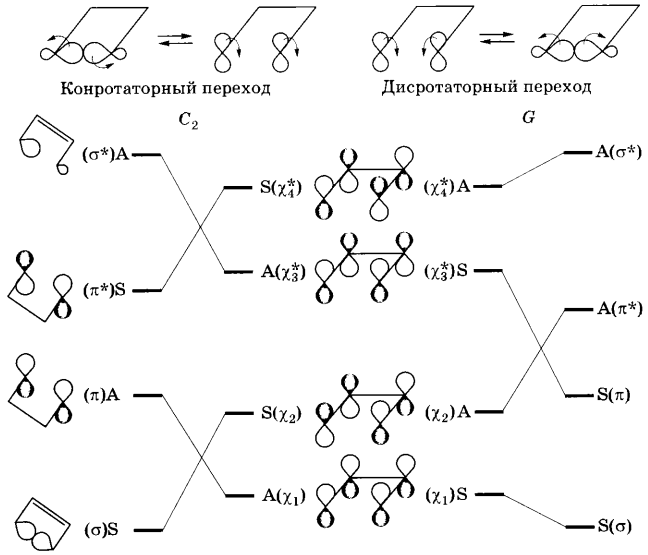
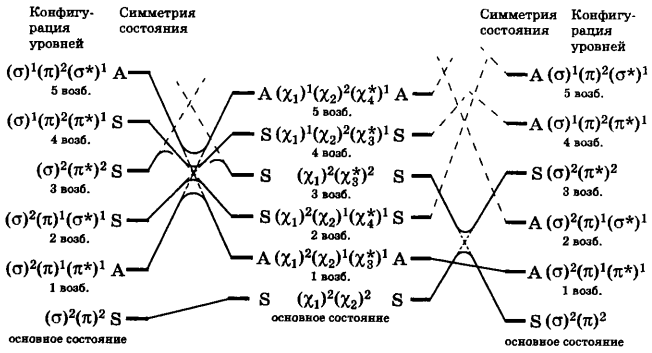


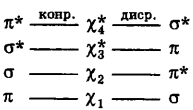
Рис. 43. Корреляционные диаграммы конротаторного и дисротаторного переходов циклобутена в бутадиен

Используя правила непересечения, теперь легко провести корреляции между уровнями одинаковой симметрии (см. рис. 43). Из корреляционной диаграммы следует, что термически разрешен лишь конротаторный переход (основное состояние коррелирует с основным состоянием), а фотохимически — дисротаторный (основное состояние коррелирует с возбужденным). И в этих процессах можно проследить физический смысл таких корреляций уровней, как это изображено на рис. 43, однако проще пользоваться формальными признаками символов симметрии уровней (S или A) и принципом «энергетической разумности». Под этим понимается (в случае соблюдения правил непересечения и корреляции уровней с одинаковыми символами), что будет наблюдаться корреляция уровней, наиболее выгодная энергетически для данного процесса. Например, для конротаторного перехода на рис. 43 будут коррелировать σ(S) с χ_2(S) и π*(S) с χ_3^*(S), а не σ(S) с χ_4^*(S) и π*(S) с χ_2(S) с большими энергетическими перепадами на кривых.

Для рассматриваемого процесса легко построить и корреляционную диаграмму электронных состояний (рис. 44).



переход	χ_1	χ_2	χ_3^*	χ_4^*
конрот.	A	S	A	S
дисрот.	S	A	S	A



переход	σ	σ*	π	π*
конрот.	S	A	A	S
дисрот.	S	A	S	A

Рис. 44. Корреляционная диаграмма электронных состояний для реакции бутадиен $\rightleftarrows$ циклобутен

Принцип ее построения точно такой же, как и диаграммы на рис. 30. Символы симметрии участвующих в корреляции орбиталей относительно конротаторного и дисротаторного переходов приведены на том же рис. 44, там же приведена вспомогательная таблица корреляции различных уровней для переходов обоих типов, дублирующая рис. 43. Используя рассмотренное выше правило —

$$S \times S \longrightarrow S \longleftarrow A \times A; \qquad S \times A \longrightarrow A \longleftarrow A \times S$$

получаем символы симметрии состояния для основного состояния молекул и последовательно возбужденных состояний. После этого легко провести корреляции на рис. 44. Из рис. 44 следует, что при конротаторном переходе основное состояние циклобутена (по два электрона на σ- и π-уровнях) коррелирует с основным же состоянием бутадиена (по два электрона на χ_1- и χ_2-уровнях) и что реакция разрешена термически. В то же время первое возбужденное состояние циклобутена коррелирует лишь с пятым возбужденным состоянием бутадиена, и наоборот, первое возбужденное состояние бутадиена коррелирует лишь с пятым возбужденным состоянием циклобутена — это приводит к появлению энергетических

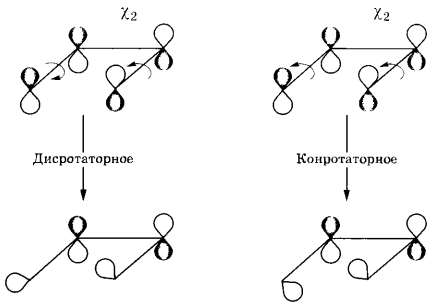


Рис. 45. Превращение χ_2-орбитали при конротаторном и дисротаторном переходах

горбов на корреляционных кривых и, следовательно, к запрещенности процесса при фотохимическом возбуждении. Совсем другая картина наблюдается при дисротаторном переходе. Основное состояние циклобутена коррелирует лишь с третьим возбужденным состоянием бутадиена, и основное состояние бутадиена коррелирует с третьим возбужденным состоянием циклобутена. Это приводит к появлению энергетических горбов на корреляционных кривых и, следовательно, к запрещению процесса при термическом воздействии. Напротив, первое возбужденное состояние циклобутена коррелирует с первым возбужденным состоянием бутадиена, и следовательно, фотохимический процесс легко осуществить.

Такой подробный и поэтапный анализ систем необходим лишь для случаев, когда система обладает низкой симметрией и иной подход практически невозможен. Для систем с высокой степенью симметрии, как, например, для выше рассмотренного превращения циклобутена в бутадиен, можно провести анализ симметрии гораздо более простым путем благодаря тому, что определяющую роль в корреляциях подобного типа играют высшие занятые орбитали. Это связано с тем, что если связывающий уровень будет коррелировать с разрыхляющим уровнем, то этим связывающим уровнем окажется, как правило, именно высшая занятая орбиталь, ибо в этом случае будет действовать принцип «энергетической разумности». Таким образом, именно изменение энергии высшей занятой орбитали и ее симметрии определяет разрешенность или запрещенность процесса. Для бутадиена высшей занятой орбиталью является орбиталь χ_2 (рис. 45). При конротаторном переходе сближаются лопасти одинакового знака и между ними начинается связывание, что приводит к стабилизации молекулы и понижению энергии уровня с последующим завязыванием σ-связи (принцип максимального связывания). Ясно, что такой переход разрешен по симметрии.

В случае дисротаторного перехода сближаются лопасти разноименного знака, между ними начинается разрыхление, это приводит к деста-

билизации молекулы и повышению энергии уровня. Результатом этого является запрещение дисротаторного перехода по симметрии.

Общие правила электроциклических реакций. Если имеется система, содержащая $m\pi$-электронов и $m = 4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$), то в основном состоянии электроциклическая реакция будет разрешена термически при дисротаторном переходе и фотохимически при конротаторном. Если же $m = 4n$, то в основном состоянии процесс разрешен термически при конротаторном переходе и фотохимически при дисротаторном.

Понятно, что в первом возбужденном состоянии все соотношения меняются на обратные (рис. 46).

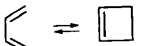
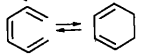
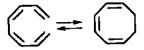
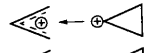
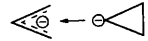
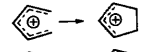
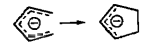
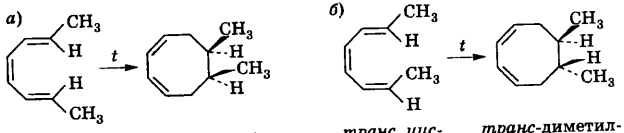
Процесс	В основном состоянии разрешен переход	В возбужденном состоянии разрешен переход
	Конротаторный	Дисротаторный
	Дисротаторный	Конротаторный
	Конротаторный	Дисротаторный
	Дисротаторный	Конротаторный
	Конротаторный	Дисротаторный
	Конротаторный	Дисротаторный
	Дисротаторный	Конротаторный

Рис. 46. Схемы запрещенных и разрешенных по симметрии электроциклических реакций

Другие примеры электроциклических реакций. Применив упрощенный подход к анализу системы гексатриен $\rightleftarrows$ циклогексадиен, можно довольно легко установить возможные и запрещенные переходы.



транс, транс-диметилгексатриен — *цис*-диметилциклогексадиен

транс, цис-диметилгексатриен — *транс*-диметилциклогексадиен

Рис. 47. Термическая циклизация диметилгексатриенов

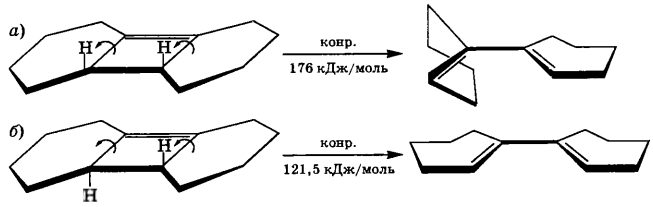


Рис. 48. Термический распад трициклических циклобутенов до диенов

Так как высшая занятая молекулярная орбиталь гексатриена (Ψ_3, см. рис. 20 и 46) имеет одинаковые знаки крайних лопастей, то связывание в термическом процессе может осуществляться лишь при дисротаторном переходе. Следовательно, *транс, транс*-диметилгексатриен (рис. 47, *а*) должен дать *цис*-изомер, а *транс, цис*-диметилгексатриен — соответственно по схеме на рис. 47, *б* — *транс*-изомер. Эти схемы были подтверждены экспериментом.

При таком упрощенном методе анализа систем следует особенно внимательно следить за тем, чтобы на образуемой молекулярной орбитали не оказалось более двух электронов.

Трициклические циклобутены, изображенные на рис. 48, являются очень удачным примером принципа сохранения орбитальной симметрии. При термическом воздействии циклобутен с *транс*-сочленением шестичленных циклов при конротаторном переходе (см. рис. 48) гладко превращается в соответствующий 1,4-диен (рис. 48, *б*). Для циклобутена же с *цис*-сочленением шестичленных циклов конротаторный переход должен привести к стерически очень затрудненной структуре одного из *цис*-гексеновых циклов с *транс*-расположением тетраметиленовой цепочки (рис. 48, *а*). В связи с этим циклобутеновая структура — (*а*) значительно более устойчива к нагреванию.

Очень оригинальным примером подтверждения принципа сохранения орбитальной симметрии является превращение полизамещенных бутадиенов, изображенных на рис. 49, друг в друга. При 120° оба бутадиена находятся в динамическом равновесии и превращаются друг в друга ~ 10^3 раз в час, через промежуточную циклизацию в циклобутен. Так как разрешенным является только конротаторный переход, то возможна только единственная структура промежуточного циклобутена (см. рис. 49).

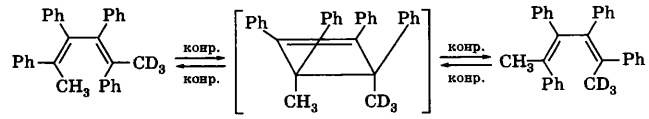


Рис. 49. Динамическое равновесие замещенных бутадиенов, осуществляемое конротаторным путем

Замечательным является то, что даже если этот переход совершается ~ 10^6 раз (40 сут), не происходит ни одной ошибки и все переходы оказываются конротаторными (дисротаторный переход привел бы к другому изомеру).

4. Сигматропные реакции

Определение сигматропных реакций. Сигматропной реакцией (перегруппировкой, или сигматропным изменением порядка [*i*, *j*]) называют внутримолекулярную миграцию σ-связи, соединенную с одной или несколькими сопряженными π-связями в новое положение (в ряде случаев целесообразно рассматривать не миграцию связи, а миграцию атомов или групп атомов).

Возможны два типа сигматропных миграций; они изображены на рис. 50 для наиболее простого случая миграции атома водорода. Атом водорода в процессе перегруппировки может все время находиться с одной стороны π-электронной системы углеродного скелета — такая миграция называется супраповерхностной (s). В процессе миграции атом водорода может переходить с одной стороны π-электронной системы на ее другую сторону — такая миграция называется антараповерхностной (a). Хотя для простейших случаев оба типа перемещений приводят к одному и тому же результату, в случае циклических систем и оптически активных соединений разные типы миграций приводят к различным изомерам и по продуктам реакции можно легко оценить тип миграции. Смысл миграционных индексов *i* и *j* легко понять из того же рис. 50, где изображена [1,5]-миграция. В общем случае второй миграционный индекс (*j*) обозначает число атомов, разделяющих начальное и конечное положение мигрирующей связи. Если в мигрирующей группе не происходит принципиальных изменений и она мигрирует той же самой связью, какой она была присоединена первоначально, то первый миграционный индекс (*i*) равен 1. В более сложных случаях (далее это будет показано) это может быть и не так.

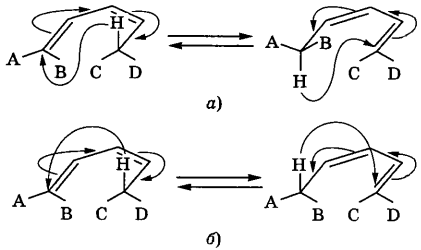


Рис. 50. 1,5-Миграция атома водорода:
а — антараповерхностная (a); *б* — супраповерхностная (s)

Применение принципа сохранения орбитальной симметрии к сигматропным процессам. Рассмотрим возможность применения принципа сохранения орбитальной симметрии к простейшим сигматропным реакциям.

Представим себе в общем случае процесс перегруппировки, происходящий в *цис*-полиеновой молекуле следующей структуры:

$$R{-}CH{=}CH{-}(CH{=}CH)_n{-}CH_2R_1 \rightleftarrows R{-}CH_2{-}(CH{=}CH)_n{-}CH{=}CHR_1$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$.

Пусть, например, $n = 0$, тогда это соответствует [1,3]-миграции (рис. 51, *а*). В этом случае структуру переходного состояния можно изобразить следующим образом. Связь sp^3 — 1*s* ослабевает, и происходит регибридизация атома углерода (sp^3), связанного ранее с атомом водорода. В этот момент углеродная система представляет собой аллильный радикал, содержащий три π-электрона. В целом же переходное состояние представляет собой комбинацию высшей занятой молекулярной орбитали аллильного радикала с орбиталью атома водорода. Эта высшая МО аллильного радикала является несвязывающей орбиталью (см. рис. 21 в разделе 6, гл. 1). Такое переходное состояние изображено на рис. 51, *б*. Необходимость рассмотрения в структуре переходного состояния именно высшей занятой молекулярной орбитали, а не других орбиталей, уже

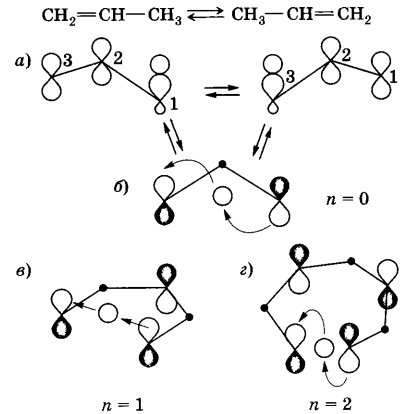


Рис. 51. Модели переходного состояния для сигматропных перегруппировок

обсуждалась выше при упрощенном рассмотрении электроциклических реакций.

Из структуры переходного состояния видно, что для того, чтобы не возникало разрыхляющих орбиталей, 1,3-переход атома водорода должен осуществляться антараповерхностно. Только в этом случае во время всего процесса миграции осуществляется положительное перекрывание между орбиталью мигрирующего атома водорода и молекулярной орбиталью углеродного скелета молекулы (принцип максимального связывания). Переходя далее к рассмотрению общей схемы выше изображенного процесса, легко понять, что при увеличивающемся n высшие занятые несвязывающие молекулярные орбитали аллильного типа будут иметь вид, изображенный на рис. 51, *в* для $n = 1$; и 51, *г* для $n = 2$. При $n = 1$ будет разрешен супраповерхностный переход, а при $n = 2$ — антараповерхностный. В общем случае для четных n разрешена антараповерхностная (а) миграция, а для нечетных n — супраповерхностная (s) миграция.

Простой анализ такого рода пригоден только в тех случаях, когда мигрирующая группа не содержит π- или n-электронов, участвующих в образовании переходного состояния. Если это не так, то необходимо учитывать и такие возможности при анализе процесса.

Общие закономерности сигматропных реакций. Следует отметить еще несколько общих закономерностей сигматропных перегруппировок.

1. Антараповерхностные миграции не реализуются для малых и даже средних циклов и не могут происходить для переходных состояний, содержащих четыре атома. Например, разрешенный по симметрии 1,3-антараповерхностный сдвиг в простейшей аллильной системе не наблюдается из-за невыгодности (большая напряженность) четырехатомного переходного состояния.

2. Вместо π-связи в сигматропных превращениях может фигурировать и циклопропановое кольцо.

3. Рассмотренный подход применим и для ионных частиц.

4. Для реакций в возбужденном состоянии все сформулированные правила обращаются.

Примеры сигматропных реакций. Легко регистрируемым с помощью спектров ПМР является разрешенный по симметрии термический супраповерхностный [1,5]-сдвиг в дейтерированных метилбутадиенах (рис. 52, *а*, *б*). В результате происходящих [1,5]-миграций в концевых группах $=CH_2$ и $—CH_3$ быстро происходит полное смешивание водорода и дейтерия.

Прямым доказательством термического супраповерхностного характера [1,5]-миграции является пример, изображенный на рис. 52, *в*. Пара оптически активных энантиомеров 1 и 2 стереоспецифично перегруппировывалась также в пару оптически активных энантиомеров 3 и 4. В том случае, если бы были возможны и супра- и антараповерхностные миграции, продуктом реакции был бы в обоих случаях рацемат.

Изящным доказательством запрещенности термических [1,3]-миграций и разрешенности [1,5]-миграций может служить пример 7,8-дидейтероциклооктатриена-1,3,5 (рис. 52, *г*). При нагревании 7,8-дидейтеро-

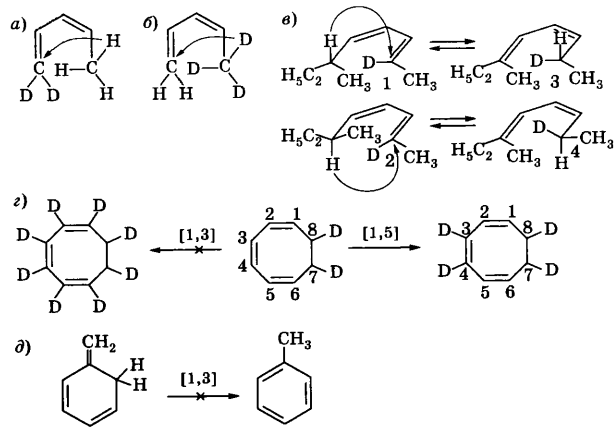


Рис. 52. Примеры сигматропных перегруппировок

циклооктатриена [1,5]-миграции должны приводить к появлению дейтериевой метки лишь в положениях 3, 4, 7, 8, а [1,3]-миграции — к появлению дейтерия во всех положениях ядра. Экспериментально легко был установлен факт наличия дейтерия только в положениях 3, 4, 7 и 8 и, следовательно, разрешенности [1,5]-, но не [1,3]-миграции.

Непонятная на первый взгляд устойчивость триена, изображенного на рис. 52, *д*, который, казалось бы, легко должен был переходить в толуол, объясняется запрещенностью по симметрии [1,3]-сигматропной перегруппировки.

До сих пор мы обсуждали и анализировали процессы, в которых мигрирующая группа была атомом водорода или простой группой, не содержащей π- или n-электронов, которые могли бы принять участие в сигматропной реакции. Первый миграционный символ для таких реакций равнялся единице [1, *j*]. В более сложных случаях мигрирующая группа может иметь π-орбиталь в соответствующем положении, которая может принять участие в процессе. В таких общих случаях более целесообразно рассматривать миграцию не группы атомов, а σ-связи. В этих случаях первый миграционный символ (*i*) не равен 1 и обозначает число атомов, отделяющих начальное и конечное положение мигрирующей связи в условной мигрирующей группе. Удачным примером сигматропного сдвига такого типа может служить перегруппировка Коупа (рис. 53, *а*) на примере 1,5-гексадиена. В этом случае мигрирующая σ-связь в положении 3—4 молекулы относительно основного углеродного скелета (условно примем за него систему углеродных атомов 1, 2, 3) и относительно условной мигрирующей группы (система из 4, 5 и 6 атомов) имеет миграционные индексы $i = 3$ и $j = 3$. Можно трактовать миграционные индексы и

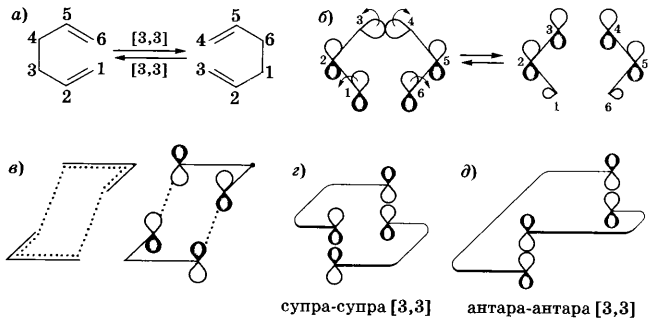


Рис. 53. Перегруппировка Коупа как пример сигматропного [3,3]-сдвига

как число атомов, разделяющих начальное и конечное положение мигрирующей связи относительно ее обоих положений.

Рассмотрим такой [3,3]-сдвиг при условии сохранения орбитальной симметрии. В грубом приближении процесс происходит так, как это изображено на рис. 53, *б*. Лопасти σ-связи в положении 3, 4 разворачиваются, удаляясь, а крайние лопасти π-связей, поворачиваясь, начинают сближаться. При этом постепенно происходит и регибридизация ($sp^3 \longrightarrow sp^2$ для атомов 3, 4 и $sp^2 \longrightarrow sp^3$ для атомов 1 и 6).

Переходное состояние четырехцентровое[1] (креслообразная конформация) и имеет вид двух высших занятых МО аллильных радикалов, у которых связь 3, 4 еще не окончательно разорвана, а 1, 6 еще не окончательно завязалась (рис. 53, *в*). Для наглядности можно рассмотреть два варианта такого переходного состояния (рис. 53, *г*, *д*): для одного из них (рис. 53, *г*) возможен только супра-супра сдвиг, а для второго (рис. 53, *д*)

[1] Четырехцентровое переходное состояние содержит шесть атомов двух аллильных радикалов, но называется четырехцентровым, так как связывание реализуется только на крайних атомах, а центральные отстоят далеко друг от друга.

только антара-антара за счет сильного скручивания молекулы (твист-конформация). Экспериментальные данные хорошо подтверждают этот вывод. Так, мезоформа 3,4-диметилгексадиена-1,5 при термическом некатализируемом сигматропном [3,3]-сдвиге высоко стереоспецифично превращается в *цис*, *транс*-1,6-диметилгексадиен-1,5. На рис. 53, *е* это изображено как супра-супра миграция. Антара-антара переход привел бы к тому же самому результату (но этот переход крайне редко реализуется из-за стерических неудобств переходного состояния, хотя и может происходить через твист-конформацию). В свою очередь супра-антара и антара-супра переходы привели бы к *цис*,*цис*- и *транс*,*транс*-изомерам.

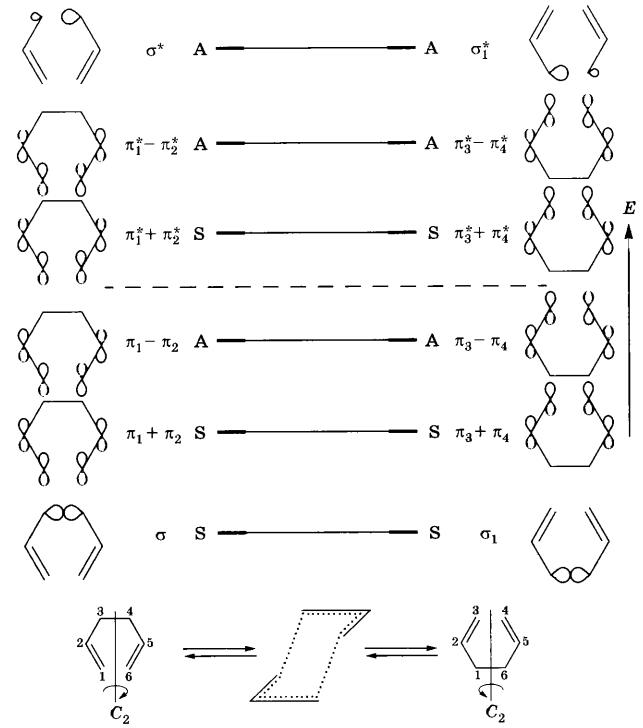


Рис. 54. Корреляционная диаграмма для сигматропной [3,3]-перегруппировки (перегруппировка Коупа)

Корреляционная диаграмма для этой реакции изображена на рис. 54. В качестве элемента симметрии с учетом креслообразной конформации переходного состояния следует выбрать ось вращения второго порядка, проходящую через центры рвущейся и образующейся σ-связей (C_2). В качестве МО исходной молекулы пригодны рвущаяся σ-орбиталь в положении 3—4 и подходящие комбинации $(\pi_1 + \pi_2)$ и $(\pi_1 - \pi_2)$ обоих π-связей. Всего три уровня. В качестве МО продукта реакции пригодны образовавшиеся σ-орбиталь 1—6 и комбинации $(\pi_3 + \pi_4)$ и $(\pi_3 - \pi_4)$ обоих π-связей. Всего три уровня. Точно таким же образом строим и возбужденные уровни.

Из корреляционной диаграммы следует, что [3,3]-сигматропный сдвиг разрешен по симметрии в основном состоянии. Для редко реализуемого ваннообразного четырехцентрового переходного состояния диаграмма имеет такой же вид, но в качестве элемента симметрии следует взять плоскость симметрии (G).

Общие правила разрешенных миграций для сигматропных перегруппировок, в которых i и $j > 1$, полученные при теоретическом рассмотрении, следующие: при $i + j = 4n$ термически разрешены супра-антара или антара-супра, в возбужденном состоянии разрешены супра-супра и антара-антара. При $i + j = 4n + 2$ в основном состоянии разрешены: супра-супра и разрешен, но редко реализуется антара-антара, а в возбужденном: антара-супра или супра-антара.

Целесообразно остановиться еще на одном примере, кажущемся на первый взгляд исключением из правила сохранения орбитальной симметрии. Перегруппировка, изображенная на рис. 55, представляет собой супраповерхностный [1,3]-сдвиг, запрещенный в основном состоянии по симметрии; однако она происходит при термическом воздействии. Это кажущееся противоречие связано с тем, что при мигрирующей группе, обозначенной знаком *, происходит инверсия с изменением конфигурации.

Когда мигрирующая группа была атомом водорода с АО типа 1s, она имела одинаковый знак МО в любом направлении. Представим теперь себе, что мигрирующая группа является сложным фрагментом (см. рис. 55). Тогда если первоначальная связь осуществлялась условно

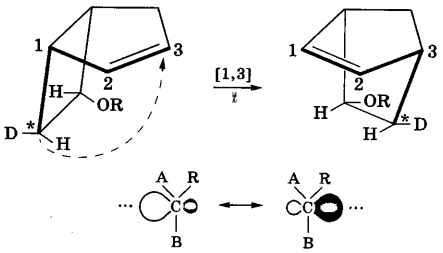


Рис. 55. 1,3-Супраповерхностный сдвиг с инверсией при мигрирующем центре

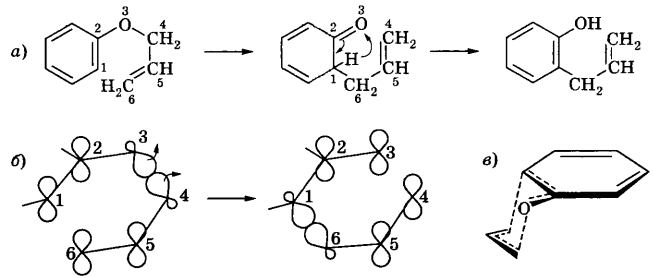


Рис. 56. Перегруппировка Кляйзена как пример [3,3] сигматропной перегруппировки

положительной частью sp^3-орбитали, то новая завязывающаяся связь может, вообще говоря, происходить и за счет отрицательной части sp^3-орбитали, но при этом должна происходить инверсия у данного атома углерода. Если происходит разрешенный по симметрии процесс, инверсия, естественно, не наблюдается, но запрещенные по симметрии процессы могут происходить с инверсией при мигрирующем центре; понятно, что при этом они становятся разрешенными по симметрии.

Примером сигматропных реакций может быть и хорошо известная перегруппировка Кляйзена (рис. 56, *а*). При реакции происходит поворот π-орбиталей у атомов 1 и 6 и их регибридизация до sp^3-состояния, одновременно происходит разворот лопастей σ-связи в положении 3—4 и их регибридизация до π-орбиталей (рис. 56, *б*). Конечным итогом реакции является образование новой σ-связи в положении 1—6 и двух новых π-связей в положении 2—3 и 4—5. Четырехцентровое переходное состояние в этом случае имеет вид, изображенный на рис. 56, *в*. Затем система стабилизируется запрещенным по симметрии, но очень выгодным энергетически [1,3]-переходом атома водорода к атому кислорода и образованием ароматической системы бензола. Энергетическая выгодность в данном случае, помимо выигрыша за счет энергии резонанса ароматического ядра бензола, определяется и значительно большей электроотрицательностью атома кислорода по сравнению с атомом углерода (сравнить с нереализуемой схемой на рис. 52). Наличие в системе атома кислорода вместо тетраэдрического углеродного атома не допускает оценки перегруппировки с точки зрения супра- или антараповерхностного перехода. Появившиеся в последнее время данные по ускорению перегруппировки Кляйзена под действием кислот[1] не противоречат отнесению перегруппировки к сигматропным процессам, так как протонирование атома кислорода или хотя бы блокирование его электронной пары могут, не меняя

[1] См.: *Svanholm U., Parker V. D.* J. Chem. Soc., Chem Comm., 11, 695 (1972).

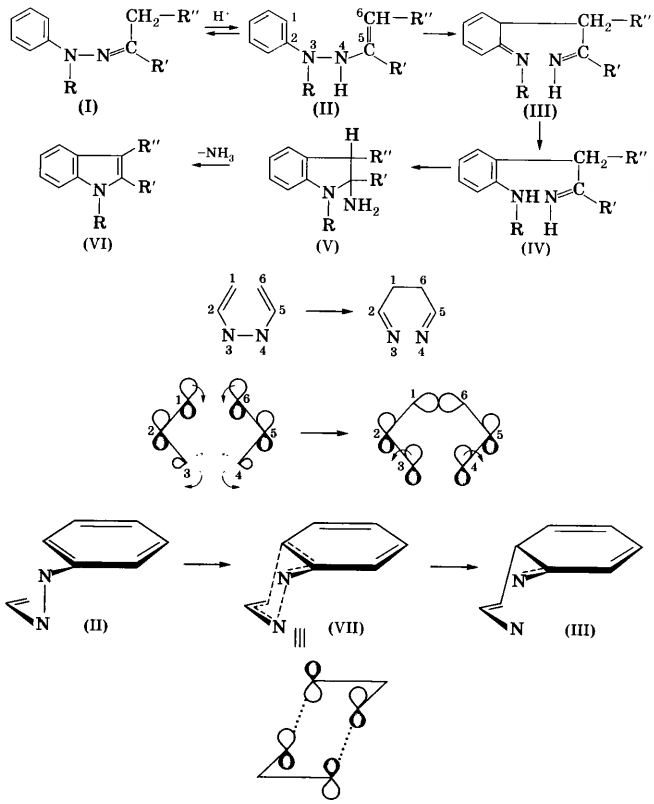


Рис. 57. Синтез индолов, по Фишеру, как сигматропный [3,3]-сдвиг

общей схемы реакции, просто ускорять процесс за счет более легкого разрыва сильнее поляризованной C—O-связи. Общеизвестный и широко применяемый синтез индолов из арилгидразонов, по Фишеру, тоже предложено рассматривать как сигматропный [3,3]-сдвиг[1].

[1] См.: *Грандберг И. И.* Новый метод синтеза триптаминов // ЖОрХ, 19. Вып. 11, 2439 (1983).

В этом подходе роль кислот или кислот Льюиса заключается в ускорении прототропного таутомерного превращения гидразона (I) в енгидразин (II) (рис. 57). Упрощая рассмотрение, оценим изменения фрагмента из шести атомов, непосредственно участвующих в процессе. Атомы азота можно формально принять за углеродные атомы и их *n*-электроны считать не участвующими в процессе[1].

В процессе сигматропного [3,3]-сдвига лопасти σ-связи азот—азот в положении 3,4 разворачиваются, удаляясь, а крайние лопасти π-связей в положениях 1 и 6, поворачиваясь, начинают сближаться. При окончании процесса происходит и регибридизация атомов $sp^3 \longrightarrow sp^2$ для атомов 3 и 4 и $sp^2 \longrightarrow sp^3$ для атомов 1 и 6 (рис. 57). Переходное состояние четырехцентровое (креслообразная конформация VII) и имеет вид двух занятых высших МО аллильных радикалов, у которых связь 3,4 еще не разорвана, а связь 1,6 еще не завязана. После образования структуры (III) идет дальнейшая стабилизация молекулы по обычной схеме Фишера.

5. Исключения из принципа

В связи с тем что в основе принципа сохранения орбитальной симметрии лежит фундаментальный принцип максимального связывания в процессе синхронной реакции, исключений не следует ожидать.

Во всех случаях, когда процесс на первый взгляд противоречит принципу сохранения орбитальной симметрии, он должен быть детально проанализирован.

Чаще всего действительный путь реакции оказывается несинхронным, и реакция протекает через ионные или бирадикальные промежуточные частицы. Кроме того, если имеется возможность сообщить молекуле достаточную энергию с тем, чтобы перевести ее в подходящую электронную конфигурацию, можно реализовать и реакцию, запрещенную по симметрии. Правда, молекулы крайне редко ведут себя таким образом, и, как правило, реакции протекают по более низкому энергетическому пути. Но если другой альтернативы нет, а энергии достаточно, реакция может идти и запрещенным по симметрии путем.

Кажущееся нарушение принципа сохранения орбитальной симметрии может вызываться и изменением взаимного расположения энергетических уровней. Дисротаторное замыкание бутадиенов в циклобутены и обратный процесс не происходят термически из-за запрещенности согласно принципу сохранения орбитальной симметрии (рис. 58, левая часть). Из рисунка видно, что для получения из бутадиена молекулы циклобутена в основном состоянии необходимо перевести два электрона со связывающей (χ_2) А-орбитали на разрыхляющую (χ_3^*) S-орбиталь молекулы бутадиена. И наоборот, для получения из циклобутена молекулы бутадиена в основном состоянии нужно перевести два электрона молеку-

[1] Не исключено, что ускорение процесса индолизации в кислых средах связано с блокированием *n*-электронов атомов азота и дополнительной поляризацией N—N-связи.

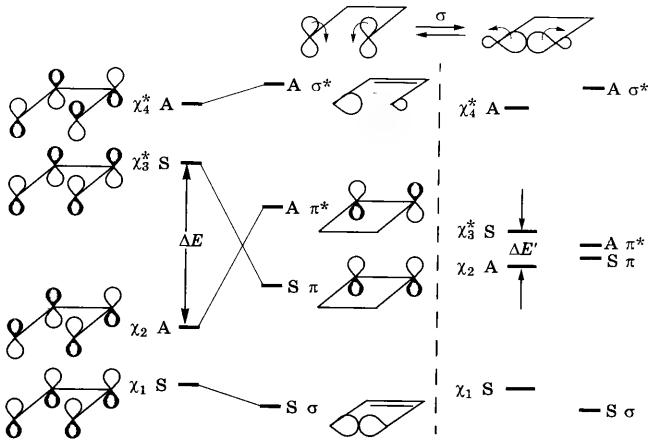


Рис. 58. Изменение взаимного расположения энергетических уровней в бутадиене при введении в молекулу полярных заместителей

лы циклобутена со связывающей (S) (π)-орбитали на разрыхляющую A (π*)-орбиталь. Для самого бутадиена эти уровни по энергиям разнятся довольно сильно, и такая большая энергия (ΔE около 5 эВ) может быть доставлена молекуле только фотохимическим возбуждением.

Рассмотрим несимметричную молекулу бутадиена, имеющую у первого атома электронодонорный (X), а у четвертого атома электроноакцепторный (Y) заместители: X—CH=CH—CH=CH—Y. Тогда при построении молекулярных орбиталей бутадиена методом линейных комбинаций локализованных кратных связей мы должны учесть более низкую энергию Y—CH=CH— фрагмента и более высокую X—CH=CH— фрагмента. В этом случае образующиеся молекулярные орбитали такого несимметричного бутадиена будут иметь другое взаимное расположение (так, как это указано на правой части рис. 58). Важно то, что орбитали χ_2 и χ_3^* будут более близко расположены друг к другу (см. также рис. 33 и объяснение к нему) и $\Delta E'$ уже составит величину не 5 эВ, а значительно меньшую. Энергетический барьер ($\Delta E'$), обусловленный принципом сохранения орбитальной симметрии, будет для такого несимметричного бутадиена в несколько раз меньше и легко сможет быть преодолен при нагревании. В результате процесс может сравнительно легко протекать и по запрещенному дисротаторному пути, особенно если при конротаторной циклизации будут возникать пространственные затруднения.

Заключение

Ценность подхода ко многим синхронным реакциям с точки зрения принципа Вудворда — Гоффмана трудно переоценить. В связи с тем что все большее и большее число химиков стремятся применять принцип для решения своих проблем, необходимо еще раз подчеркнуть те положения, которые лежат в его основе.

Принцип является общим, но только одним из реально действующих факторов, он лишь предсказывает разрешенный процесс, но это не означает, что этот процесс должен обязательно происходить. И наоборот, действие других факторов иногда может приводить и к реализации запрещенного процесса. Принцип действует лишь для согласованных (синхронных) реакций, поэтому нужно быть очень внимательным к оценке любой реакции с точки зрения ее синхронности, особенно часто ошибки происходят при анализе фотохимических реакций.

Не следует забывать, что построение корреляционных диаграмм применимо лишь для систем, имеющих элементы симметрии (ось вращения второго порядка или плоскость симметрии). Если анализируется несимметричная система, то в этом случае необходимо тщательно проследить за изменением энергетических уровней и на основании этих данных провести анализ системы.

Иногда даже формальный подход к оценке той или иной схемы процесса как к определенному типу синхронной реакции позволяет проследить интересные аналогии, приводящие к новым и перспективным реакциям[1].

[1] См. обзор *Винтерфельда Е.* Реакции Коупа в системах с гетероатомами в монографии: Fortschritte der chemischen Forschung Reactive Intermediates, Band 16, Heft 1, November, 1970. Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, New York и монографию: *Джилкрист Т., Шторр Р.* Органические реакции и орбитальная симметрия. Кембридж, 1972; *Bartlett P. A.* Tetrahedron, 1980, 36, 3; *Schaumann E., Ketcham R.* Anqew. Chem., 1981, 21, 225.

Предметный указатель[1]

Абсолютный асимметрический синтез 447, 449
Автоматические анализаторы аминокислот 509
Агликоны 473
Адамантан 249
Аденилова кислота 554
Аденин 537, 553
Аденозин 555
Аденозиндифосфат (АДФ) 565
Аденозинмонофосфат (АМФ) 555, 565
Аденозинтрифосфат (АТФ) 565
Адипиновая кислота 363, 376, 379
Азины 339
Азокрасители 327
Азулен 212
цис-Аконитовая кислота 417
Акриловая кислота 363, 384, 385
Акрилонитрил 385
Акролеин 334, 350
Аксиальные связи 246
Активированная двойная связь 198
Активные атомы водорода 36
Аланин 485, 496
Алифатические соединения 27
Алициклические углеводороды 236
Алкадиенины 181
Алкадиины 181
Алкалоиды 546
Алкантиоляты 303
Алкатриины 181
Алкендиины 181
Алкенины 181
Алкены 164
Алкилвиниловые эфиры 186
Алкилгалогениды 261
Алкилирование 226
Алкинольный синтез 188
Алкины 180
Алкоголи 278
Алкоголят-анионы 79
Алкоголяты 285
Алленовые связи 191
Аллиловый спирт 291
Аллил-радикал 84
Альбумины 501
Альдегидаммиаки 336
Альдоль 342
Альдольная конденсация 343
Альдоновые кислоты 469, 474
Амигдалин 352
Амид никотиновой кислоты 532
Амиды кислот 373
трет-Амиловый спирт 83
Амилоза 479
Амилопектин 479
Аминогруппа 314
Аминокислоты 484
6-Аминопенициллиновая кислота 550
6-Аминопурин 437
3-(β-Аминоэтил)индол 528
Амины 314
Амфотерность 490
Анабазин 548
Ангидрид глутаровой кислоты 378
Ангидриды кислот 372
Ангидрид янтарной кислоты 378
Анид 383
Анизол 309
Анизотропия 116
Анилин 325
Аниониты 382
Аннулены 210
Анион циклопентадиена 211
Аномеры 461
Антибиотики 549
Антидетонаторы 160
Антикодон 561
Антио 576
Антиоксиданты 300, 400
Антисвязывающие орбитали 49
Антифризы 293
Антоцианидины 541
Антоцианы 541
Антрацен 211
Апофермент 564
Апоэнзим 564
Арахиновая кислота 394
Аргиназа 497
Аргинин 497
Арилоксикарбоновые кислоты 577
Арилы 213
Ароматические амины 325
Ароматические гетероциклы 517
Ароматичность 208
Асимметрический атом углерода 430
Асимметрический синтез 446
Аскорбиновая кислота 448
Аспарагин 497
Аспарагиновая кислота 497
Аспирин 417
Ассоциация молекул 283
Атомные орбитали 42
Атразин 578
Атрактанты 583
Ауреомицин 551
Ахиральность 431
Аценафтен 218
Ацетальдегид 349
Ацетанилид 326
Ацетилацетон 80
Ацетилгликолевая кислота 413
Ацетилен 180
Ацетилениды 187
Ацетиленовые углеводороды 180
Ацетилсалициловая кислота 417
Ацетилтетрагидрохинолин 582
Ацетилхолин 325
Ацетон 349
Ацетондикарбоновая кислота 416
Ацетоуксусный эфир 421
Ацетофенон 353
Ациклические соединения 27
Ацилирование 227
Байлетон 579
Бакелитовые смолы 299
Банановые связи 248
Бездымный порох 482
Бекмана перегруппировка 317
Белки 500
Бензальдегид 352
Бензил-радикал 84
Бензиловый спирт 302
Бензимин 583
Бензоиновая конденсация 353
Бензойная кислота 379
Бензол 208
— резонансные структуры 74
Бензолсульфокислота 225
Бензофенон 353
о-Бензохинон 355
п-Бензохинон 355
Беномил 580
Бимолекулярные реакции 88
Биомицин 551
Биотехнология 488
Биотин 567
Биполярные ионы 490
Бисульфитные производные 336
Биурет 375
Биуретовая реакция 501
Бомбикол 584
Борнеол 254
Борнилхлорид 254
Бромистый аллил 275
Бромистый бензил 276
Бромистый винил 185
α-Броммасляный альдегид 341
Бромоформ 273
α-Бромпропионовая кислота 366
Бутадиен 195
Бутадиин 181
Бутанол-2 283
Бутен-2-аль 344
Бутиловый спирт 283
п-трет-Бутилпирокатехин 300
Бутиндиол 188
γ-Бутиролактон 412
Бромсукцинимид 171
Бычий инсулин 510

[1] Указаны страницы, на которых наиболее полно раскрыто содержание термина.

Вагнера реакция 174
Валентность 12
Валентные колебания 105
Валериановая кислота 359
Валериановый альдегид 334
δ-Валеролактон 412
Валин 485
Винилацетат 186
Винилацетилен 187
Виниловые спирты 186, 290
Виниловые эфиры 186
Винилхлорид 274
Винильные атомы водорода 165
Винипласт 205
Винные кислоты 416, 438
Виноградная кислота 416, 438
Витализм 9
Витамин А 256
Витамин B_2 539
— B_6 536
— С 468
— D 258
— D_2 258
— PP 536
Витамины группы Е 356
— — К 356
Вителлин 502
Вицинальные дигалогенопроизводные 182
Внутримолекулярные водородные связи 36
Водородная связь 36
Волновая функция 40
Волновое число 100
Воски 404
Восстанавливающие сахара 477
Восстановление по Клемменсену 340
— по Розенмунду 333
Вторичная структура белка 508
Вторичная структура нуклеиновых кислот 555
Вторичные амины 314
Вторичные спирты 278
Второе валентное состояние 55
Второстепенные кислоты жиров 394
Вулканизация 201
Вулканизованный каучук 200
Вырожденные орбитали 46
Высыхающие масла 401
Газожидкостная хроматография 131
D-Галактоза 457
D-Галактуроновая кислота 480
Галловая кислота 418
Галогенангидриды кислот 371
Галоформы 342
Гексаметилендиамин 323
Гексаметилентетрамин 348
Гексахлоран 573
Гексахлорциклогексан 216
Гекситы 295
Гексозаны 478
Гем крови 524
Геминальные дигалогенопроизводные 182
Гемоглобин 524
Генетические ряды 457, 466
Генетический код 559
Генная инженерия 561
Гераниол 252
Гербициды 576
Героин 549
Гетероауксин 580
Гетерополисахариды 454
Гетерополярная связь 31
Гетероциклические соединения 516
Гиббереллины 581
Гибберелловая кислота 581
Гибридизация орбиталей 52
Гигрин 547
Гидразид малеиновой кислоты 581
Гидразин 339
Гидразоны 339
Гидроксиламин 338
Гидролиз жиров 398
Гидролиз нитрилов 359
Гидролизный спирт 282
Гидроперекись кумола 297
Гидрохинон 300, 355
Гиперметрин 574
Гиппуровая кислота 379
Гистамин 535
Гистоны 501
Гистидин 535
Главное квантовое число 45
Главные кислоты жиров 396
Глиадин 501
Гликоген 480
Гликозидный гидроксил 460
Гликозиды 472
Гликокол 495
Гликолевая кислота 410
Гликоляты 292
Гликопротеиды 503
Гликосфингозиды 406
Глин 578
Глиоксалин 534
Глиоксиловая кислота 419
Глифосфат 496
Глицераты 296
Глицериды 393
Глицерин 296
Глицериновый альдегид 296
Глицин 495
Глобулины 501
Глопростенол 587
Глутамин 497
Глутаминовая кислота 497
Глутаровая кислота 378
Глутатион 504
D-Глюкоза 456
Глюкозидный гидроксил 460
Глюкозный гидроксил 460
Глюконовая кислота 469
D-Глюкуроновая кислота 469
Гомолитические реакции 68
Гомологический ряд 145
Гомополисахариды 454
Гофмана реакция 317
Гуаниловая кислота 554
Гуанин 537, 553
Гуанозин 554
Двойственная реакционная способность 338
ДДТ 573
Дегидратация 287
Дегидрирование 288
Дегидроаскорбиновая кислота 468
Дегидрогенизация 288
Дезоксирибоза 456
Дезоксирибонуклеиновые кислоты 553
Дезоксирибофураноза 552
Дезоксихолевая кислота 259
Декарбоксилирование 377
Делокализация электронов 74, 75
Денатурация белков 500
Дендролизин 584
Десиканты 572
Детергенты 401
Детонация 160
Дефолианты 572
Деформационные колебания 105
Диализ 500
Диаллил 191
Диамагнитный сдвиг 116
Диастереомеры 437
Диацетоновый спирт 345
мезо-2,3-Дибромбутан 452
Дигитоксигенин 259
Диглим 294
Дизраптанты 584
Дикетопиперазины 495
Диметиланилин 326
Диметилацеталь ацетальдегида 337
Диметилсульфат 311
Диметилфталат 583
Динамит 312
Динамическая стереохимия 451
Диоксан 293
Диоксиацетон 295
2,2′-Диокси-1,1′-бинафтил 442
1,4-Диоксинафталин 355
α, α′-Диоксиянтарные кислоты 416
Диполярная связь 34
Дипольные моменты 69
Диспарлур 584
Дисперсия оптического вращения 450
Диссоциативная ионизация 137
Дисульфиды 304
Дитерпены 252
Дитиокарбаминовая кислота 579
Дифенил 217
Дифенилметан 217
Дифенилпикрилгидразил 84
Диэтаноламин 324
Диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД) 529
Диэтиламин 319
Диэтилсульфид 309
Диэтилсульфоксид 309
Диэтилсульфон 304
Диэтилтолуамид 583
Длины связей 264
ДНК 553
Донорно-акцепторная связь 34
Дропп 582

Енолят-анионы 80

Желчные кислоты 258
Жесткие кислоты 97
Жесткие основания 97
Живица 251
Жидкостная хроматография высокого давления 135
Жиры 393

Закон Бера 103
— Ламберта 103
Заменимые аминокислоты 514
Заместители I рода 229
— II рода 229
Заслоненная конформация 241
Заторможенная конформация 242
Зеатин 581

Изобутилен 166
Изокротоновая кислота 363
Изолейцин 485
Изологи 164
Изологический ряд 164
Изомасляная кислота 363
Изомасляный альдегид 334
Изомерия 14, 147
— положения заместителя 136, 165, 212
— углеродного скелета 147
— *цис-транс-* 178
— S-*цис-транс-* 194
— *син-анти-* 318
Изониазид 533
Изонитрилы 328
Изопрен 196
Изопреноиды 251
Изотопные эффекты 86
Изофталевая кислота 381
Изоэлектрическая точка 491
Имидазол 520
Иминогруппа 314
Инверсия атома азота 319
— угла вращения 477
Ингибиторы окисления 300
Индекс свободной валентности 58
Инден 218
Индол 526
Индоленин 526
Индолилкарбоновые кислоты 528, 580
Индуктивный эффект 68
Индуктомерный эффект 73
Инозит 296
Инозитфосфатиды 406
Инсектицидные гормоны 576
Инсектициды 572
Инсулин 510
Иодоформ 273
Иониты 381
Ионная связь 30
Ионная пара 69
Ионообменная очистка 382
Ионообменные смолы 381
Искусственное волокно 383, 482

Кадаверин 323
Камфора 254
Канифоль 251
Канцерогенность 219
Каприловая кислота 394
Каприновая кислота 394
Капрон 383
Капроновая кислота 363
Карбамид 374
Карбанионы 79
Карбкатионы 81
Карбоксилат-анион 362
Карбоксипептидаза 508
Карбофос 575
Карбоциклические соединения 27
Карвон 253
Каротин 255
Каротиноиды 255
Катализатор Линдлара 452
Каталитический крекинг 162
Катехин 541
Катиониты 381
Каучук 200
Качественный анализ 20
Квантовые числа 45
Квантово-механические методы расчета 56
Кверцетин 540
Кверцит 296
Кератин 406
Кератин 502
α-Кератин 507
β-Кератин 507
Кето-енольная таутомерия 423, 426
Кетозы 466
Кетонное расщепление 428
Кинетин 581

Кинетический контроль 93
Кинины 581
Кислотное расщепление 428
Кислотность 95
Кислоты Льюиса 96
Кишечные инсектициды 573
Клатраты 161
Клетчатка 481
Ковалентная связь 32
Кодекарбоксилаза 533
Кодоны 559
Кокаин 548
Коламин 323
Количественный анализ 20
Коллагены 502
Коллодий 482
Коллоксилин 482
Комплексные соединения 321
π-Комплексы 170, 222
σ-Комплексы 222
Комплексы с переносом заряда 36
Комплементарность 558
Конденсация Клайзена 421
Кониин 547
Конифериловый спирт 473
Кониферин 473
Контакт Петрова 399
Контактные инсектициды 573
R-Конфигурация 439
S-Конфигурация 439
Конформационный анализ 240
анти-Конформация 243
гош-Конформация 243
твист-Конформация 245
Координата реакции 92
Координационная связь 34
Коричные кислоты 391
Кормовые добавки 488
Кортикостерон 260
Кофакторы 563
Кофеин 538
Кофейная кислота 418
Кофермент 563
Коэффициент ионизации 141
Крахмал 478
Крезолы 296
Крекинг 162
Кремнийсодержащие полимеры 206
Кросс-сопряжение 72
Кротоновая кислота 363
Кротоновая конденсация 344
Кротоновый альдегид 351
Ксантин 538
Ксантопротеиновая реакция 501
D-Ксилоза 457
Кумарин 418
Кумариновая кислота 418
Кумаровая кислота 418
Кумол 297
Кумулированные связи 191

Лавсан 384
Лактамы 495
Лакриматоры 342
Лактид молочной кислоты 413
Лактиды 413
Лактим-лактамная таутомерия 426
Лактоза 478
Лактоны 414
Латекс 200
Левомицетин 550
Лейкоптерин 538
Лейцин 496
Лецитины 405
Лигнин 483
Лигноцериновая кислота 406
Лизин 496
Лизол 300
Ликопин 255
Лимонен 253
Лимонная кислота 416
Линалоол 253
Линоленовая кислота 363
Линолевая кислота 363
Липаза 399
Липиды 313
Липоевая кислота 304
Липопротеиды 401
Лонтрел 533
ЛСД 529

Магнийорганические соединения 272
Магнитное квантовое число 45
Макроэргические связи 313
D-Манноза 457
Маннуновая кислота 469
Масла 393
Мальтоза 476
Малеиновая кислота 388
Малеиновый ангидрид 328

Малоновая кислота 363
Масляная кислота 363
Масляный альдегид 334
Масс-спектрометрия 136
Медиаторы 325
Мезитила окись 334
Мезовинная кислота 438
Мезомерный эффект 73
Медноаммиачное волокно 483
Ментол 253
Меркаптаны 303
Метакриловая кислота 385
Метамерия 306
Метафос 575
Метиловый спирт 283
Метионин 486
Метилцеллозольв 294
Метилцианид 359
Метод граничных электронов 60
— ЛКАО 61
— Мерифильда 505
— определения концевых групп белка 509
— переходного состояния 91
— соударений 90
— Эдмона 509
Механизм реакции 84
Микробиологический синтез 488
Миристиновая кислота 394
Мирцен 252
Модели молекул 22
Молекулярные орбитали 47
Молекулярный ион 140
Молочная кислота 410
Мольозонид 175
Молярное вращение 434
Моноглим 294
Мономолекулярные реакции 88
Монозы 454
Моносахариды 454
Морфин 548
Моторное топливо 160
Мочевая кислота 537
Мочевина 374
Мультиплетность 119
Муравьиная кислота 367
Муравьиный альдегид 347
Мутаротация 465
Мутации 561
Мыла 401
Мягкие кислоты 97
Мягкие основания 98
Мясомолочная кислота 415

НАД 566
Найлон 383
Напряженность в алициклах 243
Натрийацетоуксусный эфир 425
Нафталин 211
Нафтены 237
Нафтолы 301
n-Нафтохинон 301
Невосстанавливающие сахара 455
Невысыхающие масла 401
Незаменимые аминокислоты 514
α, β-Ненасыщенные кислоты 384
Неподеленные электронные пары 34
Неполярная связь 33
α, β-Непредельные кислоты 384
α, β-Непредельные оксосоединения 350
Нервоновая кислота 406
Никелевый катализатор 170
Николь 430
Никотин 547
Никотиновая кислота 533
Нингидрин 494
Нингидринная реакция 494
Нитрены 317
Нитрилы 376
Нитроглицерин 312
Нитрозоамины 321
Номенклатура
— ИЮПАК 25
— систематическая 25
— *R, S* 439
— *Z, E* 179
Норэтидрон 260
Нуклеиновые кислоты 552
Нуклеозиды 554
Нуклеопротеиды 553
Нуклеотиды 553
Нуклеофильное замещение 220
Нуклеофильные реакции 64
Нуклеофилы 65

Обессоливание 382
Одноэлектронный перенос 65
N-Окиси аминов 322
Окисление алкиларенов 217
Оксимы 338

Оксинитрилы 335
Оксипролин 498
Окситоцин 503
Оксониевые соединения 308
Октановое число 160
Олеиновая кислота 387
Олефины 164
Олигосахариды 455
Олифа 401
Опсин 257
Оптическая активность 431
— изомерия 430
— чистота 446
Оптические антиподы 435
Оптический выход 446
d-Орбитали 44
Ориентанты 229
Орлон 385
Орнитин 485
Осколочные ионы 137
Основания Льюиса 96
Основность 95
Основность карбанионов 79
Отрицательный резонанс 313
Отрицательный эффект Коттона 451

Пальмитиновая кислота 368
Паральдегид 349
Парамагнитный сдвиг 116
Параформ 348
Пектиновые вещества 480
Пенициллины 550
Пентаметилендиамин 323
Пентиты 295
Пентозаны 478
Пептиды 504
Первичная структура белка 507
Первичная структура нуклеиновых кислот 553
Первое валентное состояние 55
Перегруппировка Вагнера — Меервейна 254
Перегруппировка Гофмана 317
Перегруппировка Канниццаро 67
Переходное состояние 91
Перлон 385
Перметрин 574
Перфторэтан 266
Пикраты 229
Пикриновая кислота 298
Пинаколиновая перегруппировка 67
Пинан 254
α-Пинен 254
Пиранозы 463
Пирен 218
Пиретрины 574
Пиретролон 574
Пиретроиды 574
Пиретрум 574
Пиридоксаль 533
Пиридоксин 533
Пиримидин 535
Пиримидиновые основания 553
Пировиноградная кислота 420
Пирогаллол 301
Пирокатехин 301
Пироксилин 482
Пираны 539
Пироны 540
Пирофосфорная кислота 313
Пиррол 518, 520
Пирролидин 521
Плазмиды 562
Пластин 524
Пластмассы 203
Пластификаторы 205
Плоскополяризованный свет 431
Плотность 19
Поверхностно-активные соединения 157, 401
Показатель преломления 19
Полиакрилаты 205
Полиалкилсилоксаны 206
Полиамидные полимеры 206
Поливиниловый спирт 292
Поливинилхлорид 205
Поликонденсация 204
Полимеризация 204
Полиметиленовые углеводороды 236
Полиметилметакрилат 205, 386
Полиморфизм 397
Полипептиды 504
Полипропилен 175
Полисахариды 478
Половые аттрактанты 583
Половые гормоны 259
Положительный эффект Коттона 451

Полуацетальные формы моноз 461
Полуацетальный гидроксил 460
Поляризуемость 73, 267
Поляриметр 433
Полярная связь 33, 68
Порфин 523
Порфирин 524
Порядок орбиталей по энергиям 46
Порядок реакции 89
Порядок связи 55
Постулат Хеммонда 92
Потенциал ионизации 136
Правило Гунда 47
— Зайцева 237
— Марковникова 172
— октета 31
— Хюккеля 210
— Эльтекова 290
Преднизолон 260
Призма Николя 433
Принцип ЖМКО 95
— неопределенности 40
— Паули 46
— Пирсона 95
Присоединение-1,2 197
Присоединение-1,4 196
Провитамин А 256
Прогоркание жиров 400
Проекционные формулы Фишера 436
Проламины 501
Пролин 498
Пропазин 578
Пропаргиловый спирт 188
Пропеналь 350
Пропиленгликоль 292
Простетические группы 500
Пространственный эффект 75
Протамины 501
Протеиды 502
Протеины 501
Протокатеховая кислота 418
Протониевый ион 172
Псилоцин 528
Птеридин 538
Птомаины 323
Пурин 537
Пуриновые основания 553
Путресцин 323
Радикалы 78
Радикальная пара 65
Радикальное галогенирование 155
Радикальное замещение 157
Радикальные реакции 65
Разрыхляющие орбитали 49
Расщепление рацематов 435
Раундап 496
Реактив Гриньяра 272
— Швейцера 483
Реактивное топливо 159
Реакция
— азосочетания 327
— Вюрца 151, 271
— галогенирования 155
— гидролиза 267, 374
— Гофмана 315
— дезаминирования 494
— декарбоксилирования 377, 494
— Фелинга 354
— диенового синтеза 198
— Дильса — Альдера 198
— замещения 154
— Канниццаро 348
— Кижнера — Вольфа 341
— конденсации 342
— Манниха 345
— Миллона 501
— нитрования 155
— нуклеофильного замещения 267
— отщепления 270
— переаминирования 494
— Перкина 391
— поликонденсации 384
— присоединения 169
— «серебряного зеркала» 346
— с переносом реакционного центра 427
— сульфохлорирования 157
— Фриделя — Крафтса 226
— цепные 156
— электрофильные 65
— элиминирования 270
— этерификации 364
Резерпин 546
Резистентность 573
Резонанс 74
Резорцин 300
Репелленты 582
Репликация ДНК 558
Рестриктаза 562

Ретарданты 582
Ретиналь 257
Рибонуклеаза 511
Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 553
Рибофлавин 539
Рибофураноза 552
Родопсин 257
Сахараты 471
Сахарные кислоты 469
Сахароза 476
Свободные радикалы 68, 83
σ-, π-Связи 49
Связывающие орбитали 48
Селективность реагента 157
Семикарбазоны 340
Семиполярная связь 35
Сенсибилизаторы 354
Серин 485
Серинфосфатиды 405
Серотонин 528
Сесквитерпены 252
Сивушные масла 290
Сиккативы 401
Симазин 578
Синтез Кольбе 417
Синтин 157, 161
Синтол 161
Синтоны 251
Сиреневая кислота 418
Скипидар 251
Склеропротеины 502
Скорость реакции 87
Соли
— аминов 320
— диазония 327
— кислот 364
— пирилия 540
Сольватация 77
Сомастатин 582
Сополимеризация 202
Сополимеры 202
Сопряжение 193
Сопряженная кислота 95
Сопряженное основание 95
Сопряженные связи 191
Сорбиновая кислота 388
Спектр электромагнитных волн 100
Спермацет 404
Спиновое квантовое число 46
Спин-спиновое взаимодействие 118
Сродство к протону 531
Стабилизация карбанионов 80
— карбкатионов 82
Стабилизаторы 205
Стеариновая кислота 368
Стеарин 369
Стероиды 257
Стероидные гормоны 259
Структурная изомерия 147
Структурные формулы 23
Сульфидин 533
Супераароматические соединения 522
Сфигномиелины 406
Таутомерия 426
— прототропная 535
— циклоцепная 459
Таутомерное превращение 426
Таутомеры 426
Твердофазный синтез пептидов 505
Твист-конформация 245
Телергоны 583
Теломеризация 176
Теломеры 176
Теобромин 538
Теория
— Байера 239
— взаимного влияния атомов 15
— радикалов 9
— типов 10
— строения 12
Терефталевая кислота 381
Терилен 384
Термодинамический контроль 93
Терпеноиды 252
Терпены 252
Террамицин 551
Тестостерон 259
Тетрациклин 550
Тетраэдрическая гибридизация 52
Тетраэдрическая модель атома углерода 25
Тетраметилендиамин (путресцин) 323
Тетраэтилсвинец (ТЭС) 160
Тефлон 206

Тидиазурон 582
Тимин 536
Тиолы 303
Тиоспирты 303
Тирозин 498
ТМТД 579
Токоферол 356
Торсионное напряжение 243
Трансаннулярное взаимодействие 210
Транс-окисление 174
Третичная структура белка 508
Трео-изомеры 441
Треонин 497
Третье валентное состояние 55
Триазины 577
Триптамин 528
Триптофан 527
Тритерпены 252
Трифенилметил радикал 84
Триэтаноламин 324
Тропан 548
Тропилий-катион 212
ТЭФА 585

Удельное вращение 433
Уравнение Шредингера 40
Урацил 553
Уреаза 375
Уридиловая кислота 554
Уридин 554
Уроновые кислоты 469
Уротропин 348

Фарнезол 291
Фенетол 309
Фенилаланин 498
Фенилгидантоин 509
Фенилгидразоны 339
α-Фенилэтиламин 356
Фенилэтиловый спирт 242
Фенолят-анионы 79
Фенол 237
Фенолкарбоновые кислоты 417
Феноляты 239
Фенолоформальдегидные смолы 299
Фенотрин 574
Ферменты 563
Феромоны 583
Фиброин 502
Филлохинон 356
Фитонциды 251
Фишера реакция 526
Флавон 540
Флороглюцин 301
Фолиевая кислота 539
Формалин 347
Формальдегид 347
Формиаты 367
Формула
— гомологического ряда 146
— Ньюмена 241
— Фишера 436
— Хеуорса 462
Фосфатиды 405
Фосфопротеиды 502
Фосфосфингозиды 405
D-Фруктоза 467
Фталевые кислоты 381
Фталевый ангидрид 381
Фталимид 381
Фторкаучуки 206
Фторопласты 206
Фумаровая кислота 389
Фунгафлор 579
Фуранозы 466

Характеристические частоты 106
Хелаты 293
Химексазол 579
Хемостерилизаторы 585
Химическая кинетика 87
Химический сдвиг 116
Хингидрон 301
Хинин 549
Хиральность 431
Хлораль 342
Хлорсульфурон 578
Хлорамицетин 550
Хлоропрен 196
Хлорофилл 525
Хлороформ 273
Хлорофос 575
Хлорциан 578
Хлоряблочная кислота 437
Холевая кислота 259
Холестерин 258
Холин 324
Холинацетат 325
Хризантемовая кислота 574
Хромон 540
Хромопротеиды 502
Хромофорные группы 110

Целлобиоза 477
Целлодекстрины 481
Целлюлоза 481
Цереброзиды 406
Цереброновая кислота 407
Цетановое число 160
Циангидринный синтез 487
Циановая кислота 375
Цианидин 540
Циглеровский катализатор 175
Циклические амиды 378
Циклогексанон 379
Циклопентадиен 211
Циклопропенил-катион 212
Циклопропан 247
Циклопентадиенил-анион 211
Цис-окисление 174
Цистеин 498
Цистин 498
Цитидиловая кислота 554
Цитидин 555
Цитозин 553
Цитраль 253
Цитронеллол 291

Частичный асимметрический синтез 447
Четвертичная структура белка 508
Четвертичные аммониевые основания 322
Четвертичные пиридиниевые соли 532

Шифт-реагенты 126
Шиффовы основания 353

Щавелевая кислота 376

Эбонит 201
Экваториальные связи 245
Экдизон 576
Экранирование 116
Экстинкция 104
Элаидиновая кислота 388
Эластин 502
Электровалентная связь 31
Электромерный эффект 73
Электронная конфигурация 30
— плотность 58
Электронные эффекты 68
Электроноизбыточные гетероциклы 519
Электроотрицательность 29
Электрофильное присоединение 172
Электрофилы 65
Электрофильное замещение 215
Электрофорез 491
Элеостеариновая кислота 394
β-Элиминирование 270
Эмульсин 478
Энантиомеры 435
Энергия
— активации 92
— делокализации 59
— резонанса 210
— связей 38
— сопряжения 210
Эпимеризация 471
Эпимеры 458
Эргостерин 258
Эритрозы 441
Эритриты 295
Эритро-изомеры 441
Эруковая кислота 394
Эстрадиол 259
Эстрон 259
Этаноламин 585
Этиленимин 292
Этиленгликоль 323
Этилендиамин 323
Этиленоксид 306
Этиленхлоргидрин 323
Этиленциангидрин 385
Этоксиацетилен 505
Эфират трехфтористого бора 308
Эфирные масла 251
Эффект Коттона 451
— сопряжения 192
— Хараша 172
Ювенильный гормон 586

Яблочная кислота 415
Янтарная кислота 376

Оглавление

Предисловие 3

Введение 6

1. Предмет органической химии 6
2. Краткий исторический обзор развития органической химии . 7
3. Первые теоретические воззрения 9
4. Теория строения А. М. Бутлерова 12
5. Источники органических соединений 15
6. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений 17
7. Основные принципы количественного элементного анализа, определение молекулярной массы и установление молекулярных формул 20
8. Способы изображения органических молекул и пространственные модели. Тетраэдрический атом углерода 22
9. Основы номенклатуры в органической химии 25
10. Классификация органических соединений 26

ГЛАВА 1. **Химическая связь**

1. Электроотрицательность элементов 29
2. Ионная связь 30
3. Ковалентная связь 32
4. Донорно-акцепторная связь 33
5. Водородная связь 36
6. Энергия связей 38
7. Физическая природа ковалентной связи 39
8. Гибридизация орбиталей 52
9. Квантово-механические методы расчета в органической химии 56

ГЛАВА 2. **Основные принципы реакционной способности**

1. Движущие силы органических реакций 63
2. Классификация реакций в органической химии 64
3. Электронные эффекты 68
4. Пространственные эффекты 75
5. Реагирующие органические частицы 78
6. Понятие о механизме реакций 84
7. Кислотность и основность. Принцип ЖМКО 95

ГЛАВА 3. **Физико-химические методы исследования органических соединений**

1. Оптическая спектроскопия 99
2. Ядерный магнитный резонанс 113
3. Газожидкостная хроматография 131
4. Жидкостная хроматография высокого давления 135
5. Масс-спектрометрия 136
6. Комплексное применение методов физико-химического исследования 142

ГЛАВА 4. **Алканы**

1. Понятие о гомологическом ряде 145
2. Изомерия 147
3. Номенклатура 149
4. Методы получения 151
5. Физические свойства 152
6. Химические свойства 153
7. Методы идентификации алканов 158
8. Нефть и ее переработка 158

ГЛАВА 5. **Алкены**

1. Номенклатура 164
2. Изомерия 165
3. Методы получения 167
4. Физические свойства 169
5. Химические свойства 169
6. Методы идентификации двойной связи 177
7. Применение алкенов 178
8. *цис-транс*-Изомерия 178

ГЛАВА 6. **Алкины**

1. Номенклатура 181
2. Методы получения 182
3. Физические свойства 182
4. Химические свойства 183
5. Методы идентификации алкинов 189
6. Применение ацетилена 189

ГЛАВА 7. **Диены**

1. Классификация и номенклатура 191
2. Эффект сопряжения 192
3. Методы получения важнейших диенов 195
4. Химические свойства 196
5. Методы идентификации диенов 199
6. Каучуки 200
7. Пластические массы 203

ГЛАВА 8. **Арены**

1. Ароматичность карбоциклических соединений 208
2. Номенклатура и изомерия углеводородов ряда бензола 212
3. Методы получения 214
4. Физические свойства 214
5. Химические свойства 215
6. Полициклические (многоядерные) ароматические соединения 217
7. Методы идентификации аренов 219

ГЛАВА 9. **Замещение у ароматического атома углерода**

1. Классификация реакций замещения 220
2. Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду 221
3. Реакционная способность ароматических соединений при электрофильном замещении 228
4. Механизм реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду 232
5. Согласованная и несогласованная ориентация 233

ГЛАВА 10. **Алициклические углеводороды. Основы конформационного анализа**

1. Номенклатура и изомерия 236
2. Напряженность циклов. Теория Байера 239
3. Основы конформационного анализа 240
4. Методы получения 246
5. Физические свойства 247
6. Химические свойства 247
7. Методы идентификации циклоалканов 248
8. Полиэдрические циклоалканы 249

ГЛАВА 11. **Терпены, каротиноиды, стероиды**

1. Природные источники изопреноидов 251
2. Классификация 252
3. Простейшие терпены и терпеноиды 252
4. Каротиноиды 255
5. Стероиды 257

ГЛАВА 12. **Галогенопроизводные углеводородов**

1. Изомерия и номенклатура 261
2. Методы получения 263
3. Физические свойства 266
4. Химические свойства 267
5. Методы идентификации галогенопроизводных 272
6. Ди-, три- и полигалогенопроизводные 273

7. Непредельные галогенопроизводные 274
8. Ароматические галогенопроизводные 275

ГЛАВА 13. **Спирты, фенолы, меркаптаны**

1. Номенклатура и изомерия спиртов 278
2. Методы получения спиртов 280
3. Физические свойства спиртов 282
4. Химические свойства спиртов 284
5. Отдельные представители спиртов 289
6. Непредельные спирты 290
7. Многоатомные спирты 292
8. Фенолы 296
9. Методы идентификации спиртов и фенолов 302
10. Меркаптаны 303

ГЛАВА 14. **Простые эфиры и эфиры неорганических кислот**

1. Номенклатура и изомерия простых эфиров 305
2. Методы получения простых эфиров 306
3. Физические свойства простых эфиров 306
4. Химические свойства простых эфиров 307
5. Методы идентификации простых эфиров 308
6. Простые эфиры фенолов 309
7. Этиленоксид 310
8. Эфиры борной кислоты 310
9. Эфиры серной кислоты 311
10. Эфиры азотной и азотистой кислот 311
11. Эфиры кислородных кислот фосфора 312

ГЛАВА 15. **Амины и аминоспирты**

1. Классификация, номенклатура, изомерия аминов 314
2. Методы получения аминов 315
3. Физические свойства аминов 318
4. Химические свойства аминов 320
5. Четвертичные аммониевые основания 322
6. Диамины 323
7. Аминоспирты 323
8. Ароматические амины 325
9. Методы идентификации аминов 328

ГЛАВА 16. **Оксосоединения. Хиноны**

1. Номенклатура 330
2. Методы получения 331
3. Физические свойства 333
4. Химические свойства 335
5. Отдельные представители альдегидов и кетонов 347
6. Непредельные альдегиды и кетоны 350

7. Ароматические альдегиды и кетоны 352
8. Методы идентификации альдегидов и кетонов 354
9. Хиноны 355

ГЛАВА 17. **Карбоновые кислоты и их производные**

1. Изомерия и номенклатура 357
2. Методы получения 358
3. Физические свойства 360
4. Химические свойства 364
5. Отдельные представители одноосновных карбоновых кислот. 367
6. Методы идентификации кислот 369
7. Сложные эфиры карбоновых кислот 370
8. Галогенангидриды карбоновых кислот 371
9. Ангидриды карбоновых кислот 372
10. Амиды карбоновых кислот. Мочевина 373
11. Нитрилы 376
12. Дикарбоновые кислоты 376
13. Кислоты ароматического ряда 379
14. Ионообменные смолы 381
15. Синтетическое волокно 383
16. Непредельные карбоновые кислоты 384
17. Непредельные ароматические карбоновые кислоты 391

ГЛАВА 18. **Липиды**

1. Жиры 393
2. Кислоты жиров 393
3. Строение глицеридов 395
4. Физические свойства жиров 397
5. Аналитическая характеристика жиров 398
6. Химические свойства жиров 398
7. Мыла и детергенты 401
8. Воски 404
9. Сложные липиды 405
10. Липиды и строение биологических мембран 407

ГЛАВА 19. **Карбоновые кислоты с некоторыми другими функциональными группами**

1. Галогензамещенные карбоновые кислоты 408
2. Оксикислоты 410
3. Фенолкарбоновые кислоты 417
4. Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты) 419
5. Таутомерия 426

ГЛАВА 20. **Оптическая изомерия**

1. Основные понятия 430
2. Удельное вращение 433

3. Оптически активные соединения с одним асимметрическим атомом углерода 434
4. Проекционные формулы Фишера 436
5. Оптически активные соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода. Генетические ряды 437
6. *R*, *S*-Номенклатура оптических изомеров 439
7. Оптически активные соединения, не содержащие асимметрических атомов углерода 442
8. Разделение рацематов на оптические антиподы 443
9. Асимметрический синтез 446
10. Дисперсия оптического вращения 450
11. Динамическая стереохимия 451

ГЛАВА 21. **Сахара**

1. Классификация и строение 453
2. Моносахариды. Альдозы. Изомерия. Конфигурация и генетические ряды 455
3. Циклические формы моносахаридов. Таутомерия 459
4. Мутаротация 465
5. Кетозы 466
6. Свойства моносахаридов 469
7. Гликозиды 472
8. Методы идентификации моносахаридов 474
9. Сложные сахара 475
10. Крахмал. Гликоген 478
11. Целлюлоза (клетчатка) 481
12. Лигнин 483

ГЛАВА 22. **Аминокислоты и белки**

1. Аминокислоты. Классификация 484
2. Способы получения α-аминокислот 484
3. Способы получения аминокислот с иным положением аминогруппы 489
4. Физические и химические свойства аминокислот 489
5. α-Аминокислоты, входящие в состав белков 495
6. Методы идентификации аминокислот 499
7. Белки. Классификация. Общие свойства 500
8. Пептиды и пептидная связь 504
9. Строение белковых молекул 507
10. Искусственная пища 512

ГЛАВА 23. **Гетероциклические соединения**

1. Классификация гетероциклов 516
2. Ароматичность гетероциклов 517
3. Группа пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом 520
4. Группа индола 525
5. Группа пиридина 529

6. Группа имидазола 534
7. Группа пиримидина 535
8. Группа пурина 537
9. Группа птеридина 538
10. Производные пиранов 539
11. Методы идентификации гетероциклов 541

ГЛАВА 24. **Алкалоиды и антибиотики**

1. Алкалоиды 546
2. Антибиотики 549

ГЛАВА 25. **Нуклеиновые кислоты и коферменты**

1. Нуклеопротеиды 552
2. Нуклеотиды 554
3. Нуклеозиды 554
4. Строение нуклеиновых кислот 555
5. Биологическое значение нуклеиновых кислот 558
6. Генная инженерия 561
7. Ферменты, коферменты и кофакторы 563

ГЛАВА 26. **Биологически активные органические соединения и сельское хозяйство**

1. Природа и человек 569
2. Классификация пестицидов 571
3. Инсектициды 572
4. Гербициды 576
5. Фунгициды 579
6. Регуляторы роста растений 580
7. Репелленты 582
8. Аттрактанты 583
9. Хемостерилизаторы 585
10. Простагландины 586

Заключение 589

Приложение: Основы принципа сохранения симметрии молекулярных орбиталей 590

Предметный указатель 654